Über neue Reaktionen der Furyl-, Thienyl- und Pyrryl-α-alkylketone

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Karl Lange

aus Wiesbaden-Biebrich

1937

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen

Referent : Professor Dr. W. Borsche.

Korreferent: Professor Dr. G. Hahn.

Tag der mündlichen Prüfung : 14. Juni 1937.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet.

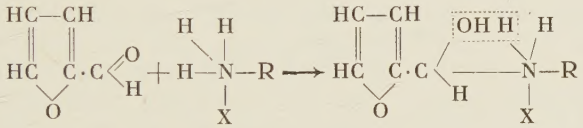
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552326_0101

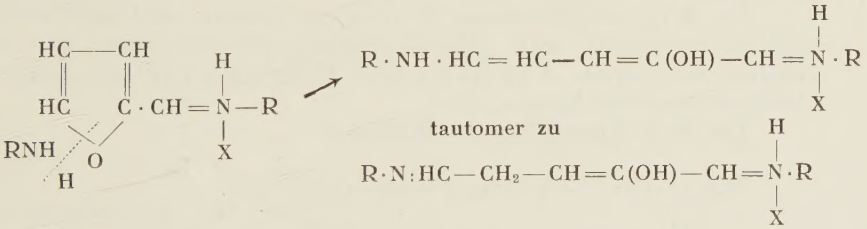
I.

Eine der bekanntesten Reaktionen des Furols ist sein Übergang in prachtvoll rot gefärbte Verbindungen, wenn man es mit primären aromatischen Aminen und ihren Chlorhydraten zusammenbringt. Diese Reaktion wurde von Stenhouse[1]) entdeckt. Die Farbstoffe wurden ursprünglich für nahe verwandt mit den basischen Triphenylmethanfarbstoffen gehalten. Ihre Konstitution wurde erst von Zincke[2]) aufgeklärt, der sie als Chlorhydrate von Anilen mit polymethinartiger Struktur, einer tautomeren Form des α-Oxy-glutacondialdehyd-dianils erkannte und ihre Bildung wie nachstehend formulierte.

Furol und ein Salz eines primären aromatischen Amins liefern zunächst ein Anlagerungsprodukt (X) :



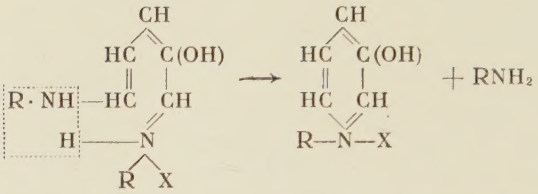
Aus dem Anlagerungsprodukt wird durch Wasseraustritt eine Schiff'sche Base gebildet, während ein zweites Mol Amin den Furanring aminolytisch spaltet.



Zincke fand auch, daß diese Farbstoffe beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, glatter jedoch beim Kochen mit einem Lösungsmittel, ein Mol Amin abspalten und dabei Ringschluß zu 3-Oxy-pyridiniumverbindungen erleiden.

---

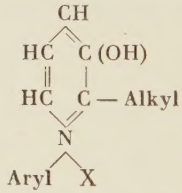
[1]) A. 156. 197. (1870) [2]) B. 39. 3829. (1906)



Man hat lange angenommen, daß diese Reaktionsfolge auf Furol beschränkt und für dieses charakteristisch sei.

Borsche und Leditschke[3]) haben aber gezeigt, daß sie auch auf Furyl-α-arylketone übertragen werden kann, wenn man diese Ketone nicht im offenen Gefäß, sondern im Einschmelzrohr mit einem primären aromatischen Amin und dessen Chlorhydrat erhitzt. Aus α-Benzoylfuran wurde mit Anilin und Anilinchlorhydrat in guter Ausbeute das 1,2-Diphenyl-3-oxypyridiniumchlorid erhalten.

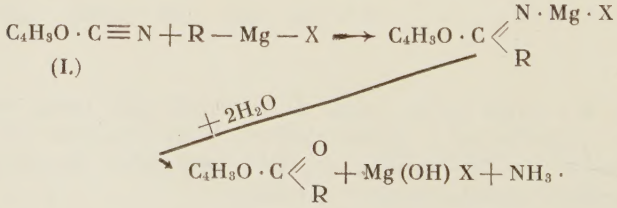
Auf gleiche Weise müßte man aus Furyl-α-alkylketonen 1-Aryl-2-alkyl-3-oxypyridiniumverbindungen gewinnen können.



Auf Anregung von Herrn Prof. Borsche habe ich es unternommen, die Versuche von Leditschke in dieser Richtung weiter auszubauen.

Die dafür erforderlichen Furyl-α-alkylketone sind aus Brenzschleimsäurenitril und Alkyl-Magnesium-Halogeniden zu erhalten, wie bereits Asahina und Murayama[4]) an einigen Beispielen gezeigt haben.

Der Reaktionsverlauf ist folgender :



[3]) Dissertation, Frankfurt a/M. 1936. [4]) Ar. 252, 443. (1914)

Ich habe so nicht nur das Acetylfuran und das Propionylfuran, die bereits von A s a h i n a und M u r a y a m a dargestellt wurden, sondern auch das Phenacetylfuran erhalten.

1.)	α-Acetylfuran	$C_4H_3O \cdot COCH_3$	II.
2.)	α-Propionylfuran	$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH_2CH_3$	III.
3.)	α-Phenacetylfuran	$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$	IV.

Aus Acetylfuran erhielt ich durch Kondensation mit Benzaldehyd das Cinnamoylfuran, daraus durch katalytische Reduktion das Hydrocinnamoylfuran.

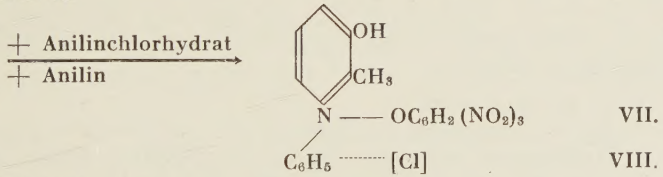
4.)	α-Cinnamoylfuran[5])	$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$	V.
5.)	α-Hydrocinnamoylfuran	$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	VI.

α-Hydrocinnamoylfuran war bisher unbekannt.
Von sämtlichen Ketonen (1—5) habe ich die 2,4-Dinitrophenylhydrazone erhalten.

Eine Umsetzung der Ketone mit Anilin und Anilinchlorhydrat durch Kochen in alkoholischer Lösung gelang nicht. Es trat zwar eine geringe Rotfärbung ein, Farbsalze und Pyridiniumverbindungen konnten aber nicht isoliert werden. Dagegen gelangen diese Umsetzungen in der Bombe bis auf den Ansatz mit Cinnamoylfuran, bei dem die Äthylenbindung in der Seitenkette weitgehende Verharzung verursachte. Sie führten über die intermediär gebildeten Farbsalze zu den 3-Oxypyridiniumverbindungen, welche als Pikrate oder Chloride isoliert wurden.

Ebenso gelang mir die Aufspaltung von Acetylfuran mit p-Anisidin + Chlorhydrat, bei der ich die Pyridiniumverbindung als Pikrat und als Chlorid erhielt.

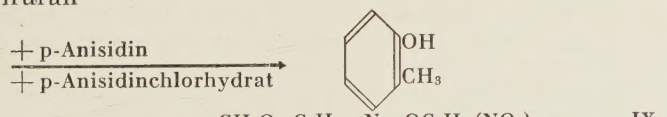
α-Acetylfuran



VII.

VIII.

α-Acetylfuran

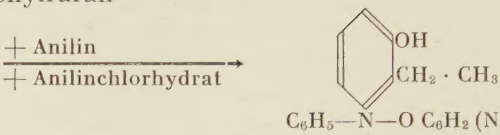


IX.

X.

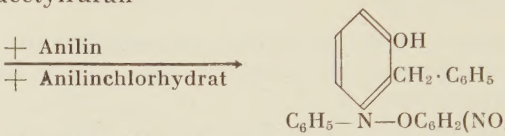
[5]) A s a h i n a und M a y e d o, C 1933. II 1671.

α-Propionylfuran



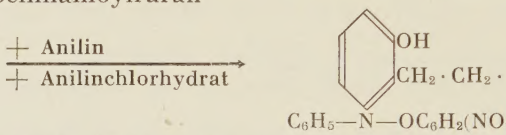
XI.

α-Phenacetylfuran



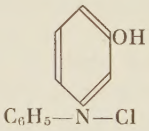
XII.

α-Hydrocinnamoylfuran



XIII.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich die bisher noch kaum untersuchte Reaktionsfähigkeit der 1-Aryl-3-oxypyridiniumverbindungen etwas eingehender studiert.
Als Material hierfür diente mir das 1-Phenyl-3-oxypyridiniumchlorid selbst.



XIV.

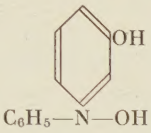
Da Furol heute in technischem Maßstabe gewonnen wird, ist das N-Phenyl-3-oxypyridiniumchlorid leicht zugängig, um so mehr, als es mir gelang, die von Zincke[6]) erzielten Ausbeuten auf das Doppelte zu steigern, indem ich auch in diesem einfachsten Falle die Umsetzung von Furol mit Anilin und Anilinchlorhydrat in der Bombe vornahm[7]).

[6]) B. 38. 3825. (1905)

[7]) Mit der Steigerung der Ausbeute war eine starke Verringerung der Harzmengen verbunden. Da bei der Reaktion immer wieder aliquote Mengen Anilin frei werden, so habe ich versuchsweise nur den zehnten Teil der berechneten Menge Anilin auf die berechneten Mengen Furol und Anilinchlorhydrat angewendet, da das Anilin nach dem Freiwerden sich jeweils mit dem noch vorhandenen Anil umsetzen könnte. Hierdurch sollten die in der Bombe ohnedies stark verringerten Harzmengen auf ein Minimum gebracht werden. Die Versuche verliefen indes negativ. Die Ausbeute an Phenyl-3-oxypyridiniumchlorid entsprach nur der Menge des angewendeten freien Amins. Die Harzmengen wurden größer.

Mit dem 1-Phenyl-3-oxypyridiniumchlorid (XIV) habe ich folgende Untersuchungen durchgeführt:

1.) Darstellung des N-Phenyl-3-oxypiridiniumhydroxyds.



XV.

XIV wurde in zwei Versuchsreihen mit verdünnter Natronlauge bezw. Sodalösung eingedampft. Es wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Die Acetonauszüge aus beiden Versuchsreihen lieferten ein gelbes Öl, welches nicht kristallisierte, dagegen ein Pikrat lieferte, das mit dem aus XIV identisch ist. Da XIV selbst in Aceton unlöslich ist, kann behauptet werden, daß in dem Öl die freie Base vorlag.

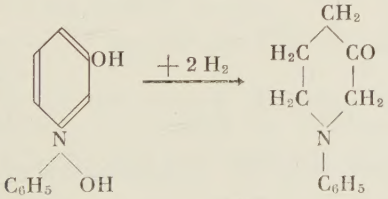
2.) Versuche zur Umwandlung von XIV. in 3-Oxypyridin.
Bei diesen Versuchen sollten durch thermische Zersetzung die Substituenten vom Stickstoff abgespalten werden.

a.) Die Destillation von XIV ohne Zusätze ergab sehr bald Chlorwasserstoffentwicklung unter Verkohlung bei geringer Sublimation von Ammoniumchlorid.

b.) Die Destillation von XIV mit Soda lieferte neben kohligem Rückstand ausschließlich Anilin, was ein Beweis für die feste Bindung des Phenyls an den Stickstoff ist.

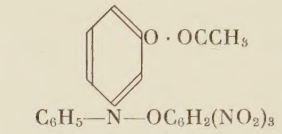
c.) Die Destillation von XIV mit Zinkstaub ergab ebenfalls nur Anilin.

3.) Reduktion von XIV mit Natrium-Amalgam.
Es wurde dabei eine unscharf schmelzende Substanz erhalten, die aber eindeutig Ketonreaktion mit Dinitrophenylhydrazin zeigte.



Es ist mir aber nicht gelungen, diesen Stoff oder ein Derivat von ihm in reinem Zustande abzuscheiden.

4.) Nachweis des Phenolhydroxyls durch Acylierung.
a.) Acetylierung von XIV.
Das Acetylderivat XVI. konnte als Pikrat gefaßt werden.



XVI.

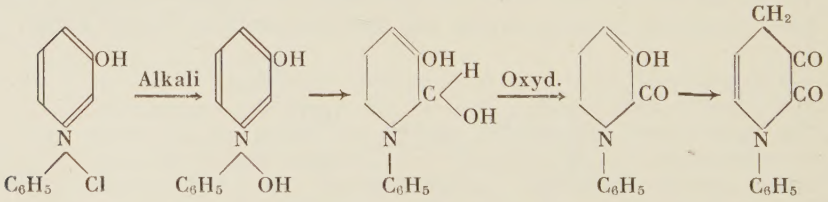
Beim Versuch, das Pikrat über die freie Base in das Chlorid umzuwandeln, wurde das Ausgangsprodukt zurückgewonnen, was auf äußerst leichte Verseifbarkeit schließen läßt.

b.) Benzoylierung von XIV.
Durch Verschmelzen mit Benzoesäureanhydrid wurde das Benzoylderivat erhalten und als Pikrat isoliert. Auch dieses Produkt ist äußerst leicht verseifbar. Mit Benzoylchlorid konnte unter den verschiedensten Bedingungen die Benzoylverbindung nicht erhalten werden.

5.) Oxydation von XIV mit Kaliumpermanganat und mit Kaliumferricyanid.

Oxydationsversuche in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat lieferten im wesentlichen Öle, deren Pikrate mit dem des Ausgangsproduktes identisch waren.

In alkalischer Lösung dagegen wurden unscharf schmelzende Substanzen erhalten, die ich nicht charakterisieren konnte. Sie gaben auch keine Ketonreaktionen, die bei folgendem Verlauf der Reaktion zu erwarten gewesen wären:



Ähnliche Ergebnisse lieferten Oxydationsversuche mit Kaliumferricyanid.

6.) Substitutionsversuche, zu denen mich die Oxy-Gruppe ermutigte.

a.) Kuppelung mit diazotiertem Anilin und mit diazotierter Sulfanilsäure.

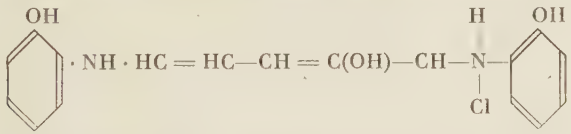
Bei diesen Versuchen wurden lediglich rotbraune pulvrige Substanzen erhalten, die keinen charakteristischen Schmelzpunkt hatten. Die Farbe der Reaktionsprodukte ließ darauf schließen, daß Kuppelung eingetreten war, wenn auch keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten.

b.) Versuche XIV zu nitrieren, lieferten ein rotbraunes Pulver mit unscharfem Schmelzpunkt.

c.) Versuche XIV mit einem oder zwei Molen Brom zu bromieren, ergaben zwei verschiedene Substanzen, die kristallisiert erhalten wurden. Ihre Konstitution wurde nicht näher untersucht.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen interessierte mich das Verhalten des Furols bei der Aufspaltung mit Aminophenolen, da hierbei Pyridiniumverbindungen entstehen müßten, die in dem am Stickstoff stehenden Phenylrest eine Hydroxylgruppe tragen. Ich habe deshalb versucht, derartige Verbindungen durch Umsetzung von Furol mit den drei Aminophenolen darzustellen. Hierbei wurden auch nach Möglichkeit die Zwischenprodukte, die Polymethinfarbstoffe, isoliert.

Furol und o-Aminophenol + Chlorhydrat liefern den entsprechenden Farbstoff XVII. in violett schimmernden Nadeln.



XVII.

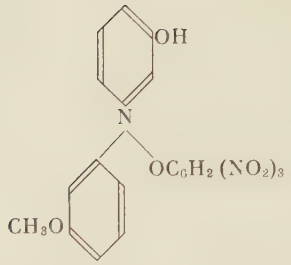
Furol und m-Aminophenol + Chlorhydrat dagegen lieferten lediglich stark gefärbte Lösungen, die später verharzten, ohne daß ein Farbstoff isoliert werden konnte.

Dagegen konnte der Farbstoff aus Furol und p-Aminophenol + Chlorhydrat wieder isoliert werden.

Nur im letzteren Falle gelang die Darstellung der Pyridiniumverbindung.

Bei der Ortho-Verbindung könnte die Nähe des Hydroxyls den Ringschluß verhindern, während ich bei der Meta-Verbindung keine rechte Erklärung für das Versagen der Umsetzung geben kann.

Es wurde deshalb noch ein Versuch mit m-Anisidin + Chlorhydrat ausgeführt, der zwar keinen Farbstoff, jedoch in geringer Ausbeute die Pyridiniumverbindung lieferte.



Übersicht über die Spaltung von Furol mit Anilinen und Ringschluß der Polymethinfarbstoffe zu Pyridiniumverbindungen.

NH_2	——→	Krist. Farbstoff 80% Ausb.	——→ Pyridiniumsalz 40% Ausb.
NH_2, OH	——→	Krist. Farbstoff 77% Ausb.	——→ Kein Pyridiniumsalz
NH_2, OH	——→	Kein krist. Farbstoff nur rotes Harz.	——→ Kein Pyridiniumsalz
NH_2, OCH_3	——→	Kein krist. Farbstoff nur rotes Harz	——→ Pyridiniumsalz 7% Ausb.
NH_2, OH	——→	Krist. Farbstoff 57% Ausb.	——→ Pyridiniumsalz 25% Ausb. [8]

[8]) Ein Ansatz von Furol mit α-Naphtylamin + Chlorhydrat zeigte nur schwache Rotfärbung. Die entsprechende Pyridiniumverbindung konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso habe ich die Umsetzung von Furol mit α-Aminopyridin + Chlorhydrat versucht. Ich konnte aber weder Farbstoff noch Pyridiniumverbindung er-

Zu einem anderen Typus von echten Phenolen der N-Phenyl-3-oxypyridiniumgruppe müßten im Hinblick auf die Versuche von Leditschke die Umsetzungen von α-Oxybenzoylfuranen mit Anilin und Anilinchlorhydrat führen.

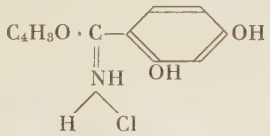
Ich habe versucht, die Reaktion für

1.) α-4-Oxy-benzoylfuran

und 2.) α-2,4-Dioxy-benzoylfuran

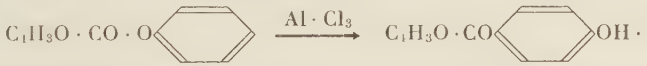
zu verwirklichen; in beiden Fällen aber ohne Erfolg.

Bei 1.) tritt beim Zusammengeben des Gemisches nur eine schwache Rotfärbung ein, die aber beim Erhitzen keine Änderung erfährt. Auch bei 2.) werden die gleichen Erscheinungen beobachtet. Versucht man dagegen die Umsetzung mit dem später erwähnten Ketiminchlorhydrat,



so tritt zunächst eine äußerst intensive Rotfärbung ein, die aber bald wieder verschwindet. Eine Pyridiniumverbindung konnte nicht nachgewiesen werden.

Über die Gewinnung der Oxyketone ist folgendes zu sagen: α-4-Oxy-benzoylfuran wird aus Brenzschleimsäurechlorid und Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten[9]). Dabei bildet sich zunächst der Phenolester, welcher durch Fries'sche Umlagerung in das Oxyketon übergeht.



α-2,4-Dioxy-benzoylfuran wurde von Gilman[10]) aus Brenzschleimsäurechlorid und Resorcin nach Friedel-Crafts erhalten. Ich habe das Keton nach einer noch nicht veröffentlichten Vorschrift von Borsche und Baur[11]) dargestellt, bei der das Ver-

---

halten. Vielmehr wurde das Aminopyridin nahezu quantitativ zurückgewonnen. Der Versuch, das Anil aus Furol und α-Aminopyridin durch Verschmelzen darzustellen, ergab große Mengen eines glasharten Harzes, das wohl ein Analogon zu den Substanzen ist, die durch Kondensation von primären aromatischen Aminen und Furol für Lackzwecke erzeugt werden. — Vergl. C. 25. I. 2471

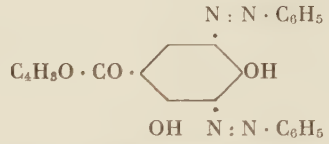
[9]) Gilman C. 34. I. 2754. vergl. Rosenmund, Schulz C. 17. I. 3184.

[10]) C. 34. I. 2754

[11]) Diss. Göttingen. 1925. 21.

fahren von Hoesch auf ein Gemisch aus Brenzschleimsäurenitril und Resorcin angewandt wird.

Als Derivate dieses Ketons habe ich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon und eine bereits von B a u r beschriebene Bisazoverbindung erhalten.



XVIII.

Die Methylierung des Dioxyketons lieferte stets eine Substanz, die nur eine Methoxylgruppe enthielt. Auch dieses monomethylierte Keton ließ sich mit Anilin und Anilinchlorhydrat nicht umsetzen. Das Keton konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Dies ist umso bemerkenswerter, als das α-p-Methoxybenzoylfuran sich mit einer Ausbeute von etwa 40% aufspalten läßt. (L e d i t s c h k e).

II.

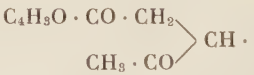
Im zweiten Teile meiner Arbeit beschreibe ich einige Versuche mit A c e t y l - und P h e n a c e t y l f u r a n, deren Zugängigkeit ich bei den vorher besprochenen Versuchen kennen gelernt hatte.

1.) V e r s u c h e m i t A c e t y l f u r a n.

a.) Acetylfuran wurde durch Bromierung in Eisessig oder in Äther in *w* - B r o m a c e t y l f u r a n verwandelt.

$$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br \qquad \text{XIX.}$$

Dieses liefert ein gut kristallisierendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon und läßt sich mit Natrium-Acetessigester zu F u r a c y l a c e t e s s i g e s t e r umsetzen, einem Analogon des Phenacylacetessigesters, der von P a a l[12]) dargestellt wurde.



XX.

Furacylacetessigester.

Phenacylacetessigester kann bekanntlich mit Ammoniak und mit primären Aminen zu Pyrrolderivaten[13]) und durch Ko-

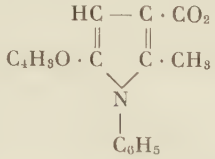
[12]) B. 16, 2865 (1881).

[13]) B o r s c h e und F e l s, B. 39, 1928 (1906).

chen mit verdünnter Salzsäure in ein Furanderivat, die Phenuvinsäure, umgesetzt werden[14]).

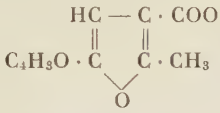
Beim Furacylacetessigester gelang der Ringschluß mir zwar nicht mit Ammoniak, aber mit Anilin.

Ich erhielt den N-Phenyl-α-methyl-α'-furyl-pyrrol-β-carbonsäureester.



XXI.

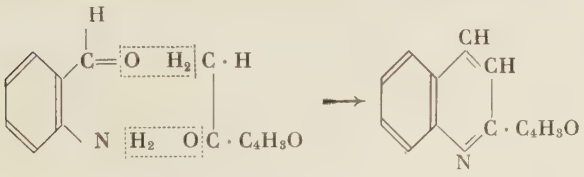
Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entstand aus Furacylacetessigester die Furuvinsäure (α-Methyl-α'-furyl-furan-β-carbonsäure).



XXII.

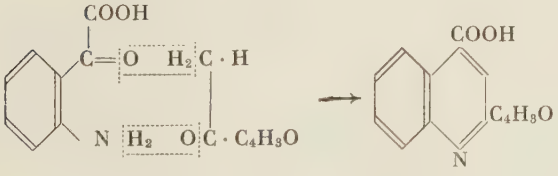
Die Säure kristallisiert in langen Nadeln und läßt sich unter Normaldruck völlig unzersetzt sublimieren.

b.) Acetylfuran wurde mit o-Aminobenzaldehyd zum α-Furylchinolin XXIII., mit Isatinsäure zur α-Furyl-cinchoninsäure XXIV. kondensiert.



XXIII.

— 1 —



XXIV.

— 2 —

[14]) B. 39, 1927 (1906).

Diese Cinchoninsäure hat bereits Döbner[15]) aus Anilin, Furol und Brenztraubensäure erhalten. Aus ihr gewann Döbner das α-Furylchinolin durch Decarboxylierung.

2.) Versuche mit Phenacetylfuran.

a.) Phenacetylfuran liefert bei der Bromierung, je nach der Brommenge, ein Mono- (XXV) und ein Dibromderivat (XXVI).

$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH \cdot Br \cdot C_6H_5$; $C_4H_3O \cdot CO\,CBr_2 \cdot C_6H_5$

XXV. XXVI.

α.) Bei der Umsetzung von (XXV) mit Dinitrophenylhydrazin entstand eine halogenfreie Verbindung, die sich als identisch mit dem später dargestellten Dinitrophenylhydrazon des Benzfuroins erwies, was durchaus mit den Erfahrungen von Borsche und Roell[16]) am Desylbromid übereinstimmt.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Phenyl-bromacetylfurans bei Versuchen, das Brom gegen Hydroxyl auszutauschen und es so in Benzfuroin zu verwandelt.

$C_4H_3O \cdot CO \cdot CH \cdot Br \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_4H_3O \cdot CO\,CH(OH)C_6H_5$

XXVII.

Ich habe dazu zunächst alkoholisch-wässrige Silbernitratlösung angewendet, um gleichzeitig die ausgetretene Brommenge als Silberbromid annähernd bestimmen zu können. Die berechnete Menge Bromsilber fiel aus, es bildete sich eine Substanz, die bei 64° schmolz.

E. Fischer, der das Benzfuroin bereits dargestellt hat, gibt seinen Schmelzpunkt zu 137°—139° an. Trotzdem gab meine Substanz auf das Benzfuroin zutreffende Analysenwerte. Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab nur einen Fehler von 1%.

Diese Unklarheit versuchte ich an dem leichter zugängigen Desylbromid zu klären. Auch dieses lieferte bei der Umsetzung mit alkoholisch-wässriger Silbernitratlösung eine Substanz, die völlig verschieden vom Benzoin war. Von Limprecht und Schwanert[17]) wurden, wie ich nachträglich fand, die gleichen Beobachtungen gemacht, auch ihre Analysen führten auf die Formel

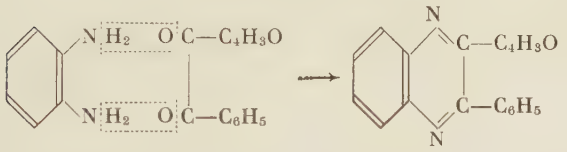
---

[15]) A. 242, 284. (1887).
[16]) F. Roell, Diss. Frankfurt a. M. 1936, S. 17.
[17]) A. 155, 68 (1870).

$C_{14}H_{12}O_2$ des Benzoins. Ich habe diese Beobachtungen nicht weiter verfolgt, da mir die Darstellung des Benzfuroins durch Umsetzung des Brom-furylbenzylketons mit wässrig-alkoholischer Silberacetatlösung gelang.

β.) Dibromfurylbenzylketon XXVI. konnte ich durch Austausch des Broms gegen Hydroxyl nicht in Benzfuril verwandeln.

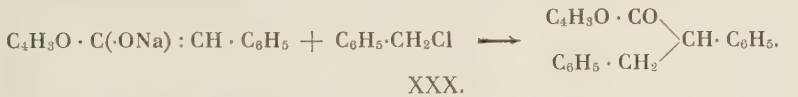
b.) Die Darstellung des Benzfurils aus Phenylacetylfuran gelang aber durch Oxydation desselben mit seleniger Säure[18]). Dieser Versuch war angeregt durch analoge Arbeiten zur Darstellung des Benzils[19]). Durch Kondensation des Benzfurils mit o-Phenylendiamin wurde das Phenyl-furyl-chinoxalin dargestellt.



XXIX.

Versuche zur Aufspaltung des Benzfurils mit Anilin und Anilinchlorhydrat verliefen negativ.

c.) Die Natriumverbindung des Phenacetylfurans kann mit Benzylchlorid zum Benzyldesoxybenzfuroin umgesetzt werden; die gleiche Umsetzung mit Bromessigester gelang bisher nicht.



XXX.

Dieser Versuch entspricht der Darstellung des Methyldesoxybenzoins nach Victor Meyer und Oelkers[20]).

d.) Phenylacetylfuran kann mit Benzaldehyd zu einem 1,5-Diketon kondensiert werden, das dem Benzamaron entspricht[21]).

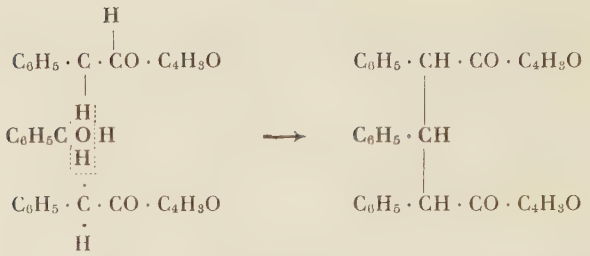
---

[18]) Auf Grund des guten Ergebnisses bei dieser Oxydation wurde nachträglich versucht, diese auch beim Furyläthylketon durchzuführen, aber ergebnislos.

[19]) Am. Chem. Soc. 1936. 93.

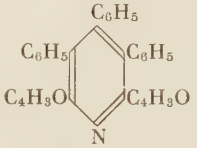
[20]) B. 21. 1297.

[21]) B. 21. 2985. (1882).



XXXI.

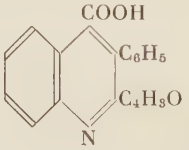
Aus Benzamaron bildet sich durch Einwirkung von Hydroxylamin das Pentaphenylpyridin[22]). Bei gleichem Reaktionsverlauf müßte aus (XXXI) durch Hydroxylamin das 2,6-Di-(α,α'-furyl)-3,4,5-triphenylpyridin entstehen.



Ich habe dieses aber nicht erreichen können.

Bei milden Bedingungen wurde das Ausgangsprodukt stets wieder erhalten, bei extremen Bedingungen (Erhitzen in der Bombe) resultierte jeweils amorphes, flockiges Produkt oder harziges Öl.

e.) Phenacetylfuran kann mit Isatinsäure zur α-Furyl-β-phenyl-cinchoninsäure kondensiert werden.



XXXII.

III.

An die Versuche mit Acetylfuran und Phenacetylfuran habe ich einige Versuche mit den entsprechenden Thiophenderivaten angeschlossen, von denen das 2-Phenylacetylthiophen bisher unbekannt war, aber aus Thiophen und Phenacetylchlorid nach Friedel-Crafts leicht zugängig ist.

---

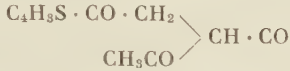
[22]) B. 26. 439. (1893).

1.) Versuche mit Acetylthiophen.

a.) Die Aufspaltung mit Anilin und Anilinchlorhydrat in der Bombe gelingt nicht, es konnte vielmehr das Acetylthiophen zurückgewonnen werden.

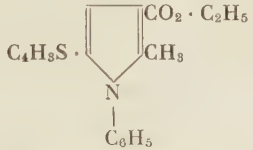
b.) Bei der Bromierung in ätherischer Lösung wird in guter Ausbeute *w*-Bromacetylthiophen erhalten.

Es liefert ein gut kristallisierendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Analog der Umsetzung des Bromacetylfurans mit Natriumacetessigester wurde aus Bromacetylthiophen Thienacylacetessigester



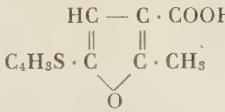
XXXIII.

und daraus durch Umsetzung mit Anilin das entsprechende Pyrrolderivat erhalten.



XXXIV.

Erhitzen des Thienacylacetessigesters mit verdünnter Salzsäure führte mich zur Thienuvinsäure,

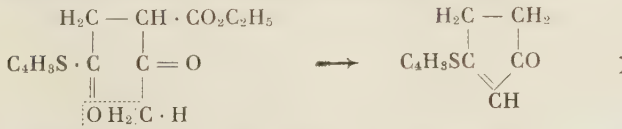


XXXV.

die sich, wie die Furuvinsäure, völlig unzersetzt unter Normaldruck sublimieren läßt.

Bei dieser Reaktion entstand als Nebenprodukt das im nächsten Versuch besprochene Thienyl-cyclopentenon.

Mit verdünnten Alkalien wird aus dem Thienacylacetessigester das Thienyl-cyclopentenon erhalten[23]).



XXXVI.

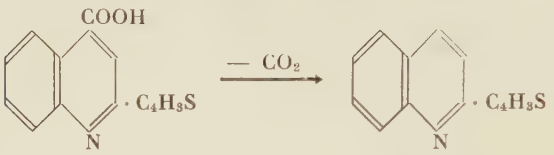
Daneben tritt in geringem Maße eine Säurespaltung des

[23]) vergl. Borsche und Fels, B. 39, 1924 (1906).

Thienacylacetessigesters ein, als deren Ergebnis Thienacylessigsäure isoliert werden konnte.

$$C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \qquad \text{XXXVII.}$$

c.) Acetylthiophen kann mit Isatinsäure zur entsprechenden Cinchoninsäure (XXXVIII) kondensiert werden, die sich durch Erhitzen mit Kupferpulver leicht zu α-Thienylchinolin (XXXIX) decarboxylieren läßt.



XXXVIII. XXXIX.

2.) Versuche mit Phenacetylthiophen.

a.) Die Bromierung des Phenacetylthiophens gelingt glatt in ätherischer Lösung.

$$C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \xrightarrow{+Br_2} C_4H_3S \cdot CO \cdot CH \cdot Br \cdot C_6H_5 + HBr \cdot$$

XL.

Das Dinitrophenylhydrazon, welches aus der bromierten Substanz entsteht, ist, wie bei dem Brom-desoxybenzfuroin, halogenfrei und identisch mit dem des Benzthienoins.

Der Ersatz des Broms durch Hydroxyl gelingt nicht glatt mit Silberacetat, es bildet sich dabei immer ein noch stark halogenhaltiges Öl. Dagegen wird mit wässrig-alkoholischer Silbersulfatlösung ohne weiteres das Benzthienoin erhalten.

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_4H_3S \cdot \qquad \text{XLI.}$$

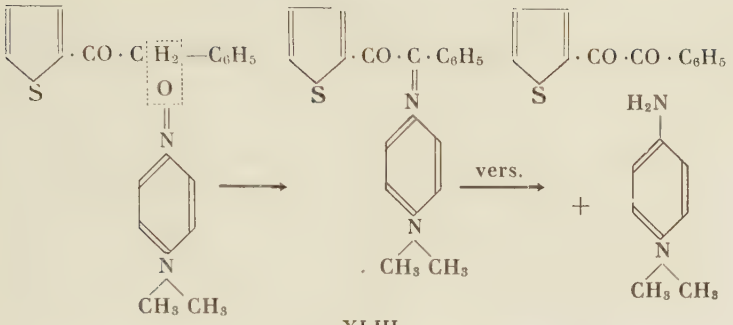
b.) Phenylacetylthiophen kann auf zwei Wegen in das Benzthienil

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3S \qquad \text{XLII.}$$

übergeführt werden, einmal durch Kondensation mit p-Nitrosodimethylamin[24]) und nachfolgender Hydrolyse des Anils.

---

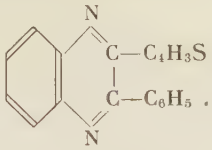
[24]) vergl. Ehrlich, Sachs. B. 32, 2344 (1899).



XLIII.

sodann durch Oxydation mit seleniger Säure.

Von Derivaten dieses 1,2-Diketons habe ich das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon und das Thienylphenylchinoxalin dargestellt.

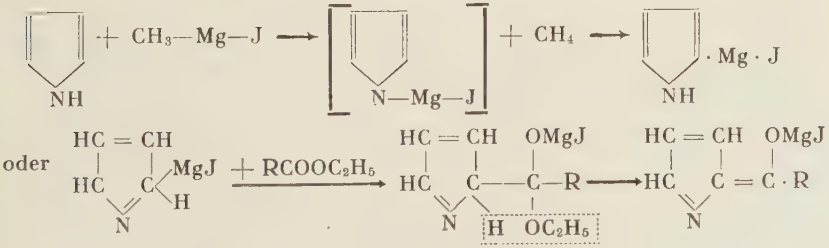


XLIV.

IV.

Im vierten Teile meiner Arbeit beschreibe ich schließlich noch einige Versuche mit Pyrryl-α-alkylketonen.

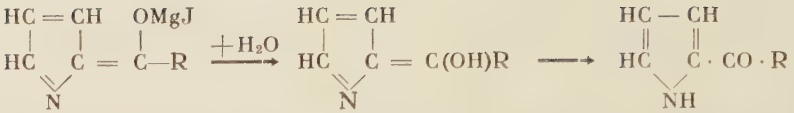
Pyrryl-α-alkylketone sind nach Oddo[25]) über die Pyrryl-Magnesium-Halogenide zugänglich. Letztere können sowohl mit Säurechloriden als auch mit den betreffenden Estern zu Pyrrylketonen umgesetzt werden. Allerdings reagieren in dieser Weise nur Fettsäureester[26]). Der Reaktionsverlauf ist folgender:



---

25) B. 43. 1012. (1910).

26) Tschelinzeff, Terentjeff B. 47, 2647 (1914).



[R aliphatisch]

Bei Verwendung des Säurechlorids an Stelle des Esters ist der Verlauf ganz ähnlich. Allerdings kann in diesem Falle R auch aromatisch sein.

Auf diese Art habe ich folgende Pyrryl-α-keton dargestellt:

1.) α-Aretylpyrrol aus Pyrrryl-Mg-bromid und Acetylchlorid
2.) α-Chloracetylpyrrol aus Pyrryl-Mg-bromid und Chloracetylchlorid
3.) α-Phenacetylpyrrol[27]) aus Pyrryl-Mg-bromid und Phenacetylchlorid
4.) α-Furoylpyrrol aus Pyrryl-Mg-bromid und Furoylchlorid.

Von allen Ketonen habe ich die 2,4-Dinitrophenylhydrazone erhalten.

Die Ketone 3.) und 4.) waren bisher unbekannt.

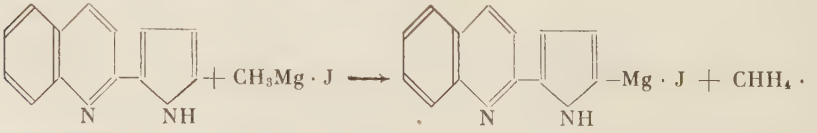
1.) Versuche mit Acetylpyrrol.

a.) Die Bromierung des Acetylpyrrols zu *w*-Bromacetylpyrrol gelingt nicht. Als Reaktionsprodukte traten in ätherischer Lösung jeweils stark gefärbte Substanzen auf. die schon beim Verjagen des Äthers sich vollkommen zersetzten.

b.) Acetylpyrrol läßt sich mit o-Aminobenzaldehyd zu α-Pyrrylchinolin (XLV) und mit Isatinsäure zu α-Pyrrylcinchoninsäure (XLVI) kondensieren.

XLV. XLVI.

Es lag nahe, das α-Pyrrylchinolin einer Umsetzung mit Grignard'scher Lösung zu unterwerfen.



[27]) Versuche, die isomere Verbindung $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ aus Pyrryl-Mg-bromid und Phenacylbromid zu gewinnen, hatten keinen Erfolg.

und dieses Reaktionsprodukt mit Säurechloriden wieder zu Ketonen umzusetzen. Es konnte jedoch keine nachweisbare Umsetzung erzielt werden. Aus dem leicht verharzten Reaktionsprodukt konnte die Ausgangssubstanz zu 80% wiedergewonnen werden.

2.) Versuche mit Phenacetylpyrrol.

a.) Die Aufspaltung zum Oxypyridiniumsalz mit Anilin und Anilinchlorhydrat gelang nicht. Das Phenacetylpyrrol erwies sich gegenüber dem Anilin und dessen Chlorhydrat derart beständig, daß es selbst nach zehnstündigem Erhitzen in der Bombe auf 180°—200° wieder quantitativ als kristallisierendes Produkt zurückgewonnen werden konnte.

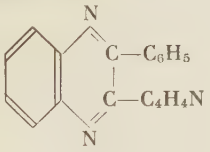
b.) Kondensationsversuche mit Isatinsäure verliefen negativ.

c.) Die Oxydation von Phenacetylpyrrol mit seleniger Säure zum Benzpyrril

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3N \qquad \text{XLVII.}$$

gelang nicht. Dagegen gelang die Darstellung des Benzpyrrils über das Dimethylamino-anil, das durch Erhitzen von Phenacetylpyrrol mit Nitrosodimethylanilin in Alkohol leicht zu gewinnen ist.

Als Derivate des Benzpyrryls wurden das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon und das Phenyl-pyrryl-chinoxalin dargestellt.



XLVIII.

V.

Im Anschluß an die Darstellung des Benzpyrryls habe ich noch einige weitere Diketone der Pyrrolgruppe synthetisiert.

Zunächst habe ich versucht, vom Pyrrylessigsäurechlorid

XLIX.

durch Umsetzung mit Pyrryl-Mg-Bromid zum „Desoxypyrroin (L)“ und durch Oxydation desselben zum Pyrril (L_1) zu kommen.

L L_1

Die Darstellung des Säurechlorids gelang mir aber nicht, da die Pyrrylessigsäure[28]) durch Thionylchlorid selbst in großer Verdünnung ausschließlich Zersetzungsprodukte liefert. Erfolglos blieben auch alle meine Versuche, „Desoxypyrroin" durch Umsetzung von Pyrrylessigester mit einem Mol Pyrryl-Mg-Bromid oder aus Chloressigester bezw. Chloracetylchlorid und zwei Molen Pyrryl-Mg-Bromid zu gewinnen. (Näheres darüber siehe im Versuchsteil meiner Arbeit.)

Schließlich habe ich noch die Ester und die Chloride einiger aliphatischer Dicarbonsäuren mit Pyrryl-Mg-bromid umgesetzt und so folgende Diketone, die bisher unbekannt waren, dargestellt:

1,5-Dipyrryl-1,5-dioxo-pentan

$C_4H_4N \cdot CO(CH_2)_3CO \cdot C_4H_4N$ LI

aus Glutarsäurediäthylester

1,6-Dipyrryl-1,6-dioxo-hexan

$C_4H_4N \cdot CO(CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_4H_4N$ LII

aus Adipinsäureester und aus Adipinsäurechlorid

Bei der Anwendung des Esters wurde hier auch der Ester der *w*-Pyrroyl-valeriansäure isoliert

$C_4H_4N \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot COOCH_3$ LIII

1,8-Dipyrryl-1,8-dioxo-oktan

$C_4H_4N \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_4H_4N$ LIV

aus Korksäuredimethylester

1,10-Dipyrryl-1,10-dioxo-dekan

$C_4H_4N \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot C_4H_4N$ LV

aus Sebacylsäurediäthylester und aus Sebacylsäurechlorid. Von sämtlichen Diketonen wurden Mono-2,4-dinitrophenylhydrazone erhalten.

Mit Maleinsäureester reagiert Pyrryl-Mg-bromid dem äußeren Anschein nach normal. Es gelang mir aber nicht, in dem Reaktionsprodukt das gesuchte ungesättigte Diketon nachzuweisen. Versuche, Pyrryl-Mg-bromid mit Benzylcyanid umzusetzen, hatten keinen Erfolg. Das Nitril konnte aus dem Reaktionsgemisch nahezu quantitativ wiedergewonnen werden.

---

[28]) Dargestellt nach Nenitzescu. B. 64, 1924 (1931).

Beschreibung der Versuche.

I.

Aufspaltung von 2-Acylfuranen durch primäre aromatische Amine.

Brenzschleimsäurenitril[1]).

Die in der Literatur angegebenen Vorschriften zur Darstellung des Nitrils ergaben Ausbeuten zwischen 17% und 57% der Theorie.

Ich habe folgende Vorschrift ausgearbeitet:

Zu 11,1 g Furfuraldoxim ($^1/_{10}$ Mol) werden 50 ccm absoluter Äther gegeben. Durch den aufgesetzten Rückflußkühler werden bei Raumtemperatur in kleinen Anteilen 24 g Thionylchlorid (reinst) unter ständigem Umrühren im Verlauf von 30 Minuten zugesetzt. Das Gemisch färbt sich unter leichtem Sieden schwach braun. Schließlich wird dasselbe noch eine Stunde auf dem Wasserbade (40°) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird im Vakuum auf etwa 30 ccm Gesamtflüssigkeitsmenge eingeengt. Die stark salzsaure Lösung wird in einem geräumigen Kolben mit Sodalösung neutralisiert.

Man nimmt das Nitril in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung nochmals mit Sodalösung und schließlich mit Wasser. Sie wird über Chlorcalcium getrocknet, und liefert bei der Destillation 7,5 g reines Brenzschleimsäurenitril.

K. P. $_{760\ mm}$ 145°—146°. — Ausbeute 80% d. Th.

Diese Vorschrift habe ich für Ansätze bis zu 1 Mol angewendet, wobei ich stets entsprechende Ausbeuten erhielt.

α-Acetylfuran (II), α-Propionylfuran (III) und α-Phenacetylfuran (IV).

Man bereitet in üblicher Weise eine Grignard'sche Lösung

für (II) aus 14 g Jodmethyl ($^1/_{10}$ Mol) und 2,4 g Magnesiumspänen in 50 ccm absolutem Äther

für (III) aus 11 g Bromäthyl ($^1/_{10}$ Mol) und 2,4 g Magnesiumspänen in 50 ccm absolutem Äther

für (IV) aus 13 g Benzylchlorid ($^1/_{10}$ Mol) und 2,4 g Magnesiumspänen in 50 ccm absolutem Äther

---

[1]) Pinner B. 25, 1415 (1892); Douglas B. 25, 1313 (1892); Borsche B. 39, 2503 (1906).

Die Grignard'sche Lösung wird vorsichtig mit der Lösung von 9 g Brenzschleimsäurenitril ($^1/_{10}$ Mol) in 100 ccm absolutem Äther versetzt.
Schließlich wird das Reaktionsprodukt noch 30 Minuten auf dem Wasserbade bei schwachem Sieden gehalten.

Das magnesiumhaltige Reaktionsprodukt wird zunächst mit ca. 100 ccm Eiswasser, dann mit verdünnter Salzsäure (10 ccm konz. Salzsäure + 20 ccm Wasser) zerlegt.

Man äthert aus und wäscht die ätherische Lösung zunächst mit Sodalösung und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Äther abgedampft und der dunkelbraune, ölige Rückstand destilliert.

(II) Vorlauf: ca. 1 g farblose Flüssigkeit
Hauptmenge: K. P. $_{760\ mm}$ 168°—169°
Ausbeute: 5,5 g hellgelbes Öl — 50% d. Th.
Rückstand: ca. 5 g braunschwarzes Harz

Unter Kühlung erstarrt das Keton in Nadelbüscheln.
F. P. 30°—32°

Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert aus Methanol in roten Nadeln F. P. 158°

(III) Vorlauf: ca. 1 g farblose Flüssigkeit
Hauptmenge: K. P. $_{12\ mm}$ 75°—80°
Ausbeute: 8,8 g hellgelbes Öl — 48% d. Th.
Rückstand: ca. 5 g braunschwarzes Harz.

Unter Kühlung erstarrt das Keton in Nadelbüscheln.
F. P. 28°—29°

Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert aus Methanol in roten Nadeln F. P. 163°

(IV) Vorlauf: ca. 2 g farblose Flüssigkeit.
Hauptmenge: K. P. $_{15\ mm}$ 150°—154°
Ausbeute: 11 g hellgelbes Öl — 59% d. Th.
Rückstand: ca. 5 g braunschwarzes Harz.

Das Keton wird beim Abkühlen kristallin.
Farblose Schuppen. F. P. 47°

Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird aus Methanol in tiefroten Nadeln erhalten. F. P. 179°

0,0255 g Subst.: 3,45 ccm N (20°, 743 mm)
$C_{18}H_{14}O_5N_4$ (366) Ber. N 15,30%
Gef. N 15,41%

Cinnamoylfuran (V) [2]

Man gibt 1,1 g Acetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) zu einer Lösung von 0.5 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser und 2.5 ccm Methanol, kühlt mit Eis und setzt unter Rühren 1.1 g Benzaldehyd ($^1/_{100}$ Mol) auf einmal zu. Die Temperatur der Mischung muß 15°—30° betragen. Nach zweistündigem Rühren wird die Mischung ca. 10 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Jetzt kühlt man mit Eis-Kochsalzmischung und filtriert die ausgeschiedene Substanz ab. Sie wird mit wenig kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen, dann mit wenig Methanol von 0°. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhielt ich 1,6 g Substanz. (84% d. Th.). F. P. 88°—90°.

29,2 mg Subst.: 84,1 mg CO_2 12,9 mg H_2O
$C_{13}H_{10}O_2$ (198) Ber. C 78,79% H 5,05%
Gef. C 78,55% H 4,94%

α-Hydrocinnamoylfuran (VI).

2 g Cinnamoylfuran werden in 100 ccm Methanol gelöst und in Gegenwart eines Katalysators (Palladiumtierkohle, 0.05 g $PdCl_2$) mit Wasserstoff geschüttelt. Die berechnete Menge Wasserstoff wird in ca. 2 Stunden aufgenommen, worauf der Gasstrom zum Stillstand kommt. Nachdem vom Katalysator abfiltriert ist, wird das Methanol bei 50° im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird sofort destilliert, wobei das Hydrocinnamoylfuran als wasserklare Flüssigkeit gewonnen wird.

K. P. $_{12\ mm}$ 185° Ausbeute: 85% d. Th.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Hellrote Nadeln aus Chloroform + Methanol. F. P. 165°.

0,0246 g Subst.: 3,2 ccm N (20°, 742 mm)
$C_{19}H_{16}O_5N_4$ (380) Ber. N 14,74%
Gef. N 14,80%

Aufspaltung von Acetylfuran mit Anilin. 2-Methyl-3-oxy-1-phenyl-pyridiniumpikrat (VII)

1,1 g Acetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1,4 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{100}$ Mol + 10% Überschuß), 1 g Anilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Überschuß) und 5 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100°—110° gehalten.

---

[2]) C 33. I. 1671.

Aus dem Reaktionsprodukt wird überschüssiges Anilin und Methanol mit Wasserdampf abdestilliert. Man filtriert die Lösung des Rückstandes von verharzten Nebenprodukten ab und fällt dieselbe mit wässriger Pikrinsäurelösung.

Das Pikrat wird zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

Es werden 2,7 g reine Substanz erhalten. (41% d. Th.)
Gelbe Nadeln F. P. 162°.

0,0212 g Subst.: 2,50 ccm N (23°, 750 mm)
$C_{18}H_{14}O_8N_4$ (414) Ber. N 13,53%
Gef. N 13,42%

2-Methyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-chlorid (VIII)

Das Pikrat (VII) wird mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure versetzt und 5mal mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen der wässrigen salzsauren Lösung verbleibt das Chlorid als nahezu farbloser Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird. Farblose Nadeln. F. P. 283°.

0,0245 g Subst.: 1,35 ccm N (24°, 757 mm)
$C_{12}H_{12}ONCl$ (222) Ber. N 6,31%
Gef. N 6,30%

Aufspaltung von Acetylfuran mit p-Anisidin.

2-Methyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-pikrat (IX)

1,1 g Acetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1,8 g p-Anisidinchlorhydrat ($^1/_{100}$ Mol + 10% Überschuß), 1,4 g Anisidin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Überschuß) und 5 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100°—110° gehalten. Bei gleicher Aufarbeitung wie bei Pikrat (VII) werden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig 2,8 g reine Substanz erhalten (63% d. Th.).
Gelbe Nadeln. F. P. 180°.

0,0238 g Subst.: 2,55 ccm N (17°, 758 mm)
$C_{19}H_{16}O_9N_4$ (444) Ber. N 12,61%
Gef. N 12,58%

2-Methyl-3-oxy-1-(4-methoxy-phenyl)-pyridinium-chlorid (X)

Das Chlorid wird aus dem Pikrat in gleicher Weise wie bei dem Chlorid (VIII) gewonnen.

Aus Methanol farblose Nadeln. F. P. 283°.

Aufspaltung von Propionylfuran mit Anilin.

2-Äthyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat (XI).

1,3 g Propionylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1,4 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{100}$ Mol + 10% Überschuß), 1 g Anilin ($^1/_{100}$ Mol + 10% Überschuß) und 5 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100°—110° erhalten.

Bei der üblichen Aufarbeitung werden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig 2,1 g reine Substanz erhalten.

Gelbe Nadeln. F. P. 175° (50% d. Th.)

0,0254 g Subst.: 2,90 ccm N (18°, 750 mm)
$C_{19}H_{16}O_8N_4$ (428) Ber. N 13,08%
Gef. N 13,22%

Aufspaltung von Phenacetylfuran mit Anilin.

2-Benzyl-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat (XII).

0,9 g Phenacetylfuran ($^1/_{200}$ Mol) werden mit 0,7 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{200}$ Mol + 10% Überschuß), 0,5 g Anilin ($^1/_{200}$ Mol + 10% Überschuß) und 5 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100°—110° gehalten.

Bei der üblichen Aufarbeitung verbleiben nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 1,4 g reine Subst. (57% d. Th.)

Gelbe Nadeln F. P. 179°

0,0297 g Subst.: 2,90 ccm N (18°, 757 mm)
$C_{24}H_{18}O_8N_4$ (490) Ber. N 11,43%
Gef. N 11,41%

Aufspaltung von Hydrocinnamoylfuran mit Anilin.

2-(Phenyl-äthyl)-3-oxy-1-phenyl-pyridinium-pikrat (XIII).

1 g Hydrocinnamoylfuran ($^1/_{200}$ Mol) wird mit 0,7 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{200}$ Mol + 10% Überschuß) und 5 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100°—110° gehalten.

Bei üblicher Aufarbeitung werden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig 1,2 g reines Pikrat erhalten. (50% d. Th.)

Gelbe Nadeln F. P. 194°.

0,0256 g Subst.: 2,50 ccm N (22°, 751 mm)
$C_{25}H_{20}O_8N_4$ (504) Ber. N 11,11%
Gef. N 11,17%

Aufspaltung von Furol mit Anilin.

1-Phenyl-3-oxy-pyridinium-chlorid (XIV).

4,8 g Furol ($^1/_{20}$ Mol) werden mit 6,5 g Anilinchlorhydrat ($^1/_{20}$ Mol), 4,7 g Anilin ($^1/_{20}$ Mol) und 40 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100°—110° gehalten. Das Reaktionsgemisch wird unter Zusatz von Tierkohle mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird filtriert und das Filtrat mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man filtriert von demselben die jetzt ausgeschiedenen Nebenprodukte ab und äthert die Lösung zur Reinigung fünfmal aus. Dann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Das völlig trockene Salzgemisch (Kochsalz + Pyridiniumchlorid) wird mit absolutem Alkohol extrahiert, wobei man sofort die reine Substanz in alkoholischer Lösung erhält.

Farblose Nadeln. F. P. 211°—212°.
Ausbeute 3,8 g (40% d. Th.).

Versuche mit 1-Phenyl-3-oxy-pyridinium-chlorid.

1-Phenyl-3-oxy-pyridinium-hydroxyd (XV).

1 g (XIV) wird zur Lösung von 0,2 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser gegeben, worauf man das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft.

Es bildet sich ein braunes Öl, welches mit folgenden Lösungsmitteln ausgezogen wird:

1.) Aceton.

Nach dem Trocknen und Abdampfen des Acetons verbleibt ein braunes Öl.

2.) Essigester.

Nach dem Abdampfen erhält man nur wenig festen braunen Rückstand.

3.) Alkohol.

Nach dem Abdampfen erhält man nur Spuren von Kochsalz.

1 g (XIV) wird mit verdünnter Sodalösung ebenso behandelt.

1.) Aceton. Braunes Öl.

2.) Essigester } gleiche Ergebnisse wie oben.
3.) Alkohol }

Die Acetonauszüge beider Versuchsreihen verhalten sich völlig gleichartig.

Man nimmt dieselben mit Wasser auf und fällt die Lösungen mit wässriger Pikrinsäure.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig sind die Pikrate identisch mit denjenigen von (XIV).

F. P. 208°; M. F. P. 208°.

Destillation von (XIV) mit Soda.

In einem schräg gestellten Verbrennungsrohr wird die Mischung von 2 g (XIV) mit 5 g kalzinierter Soda im Stickstoffstrom erhitzt. Es tritt Verkohlung ein, während ein braunes Öl und größere Wassermengen abfließen. Das Öl wird mit Äther aufgenommen und über Ätzkali getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destilliert das Öl nahezu farblos bei 184°—185° unter Normaldruck. Aus nachstehendem Verhalten wurde das Öl als Anilin erkannt. Es liefert die Isonitrilreaktion, die Chlorkalkreaktion und läßt sich mit Acetylchlorid in Acetanilid verwandeln.

Völlig gleiche Beobachtungen wurden bei der Destillation von XIV. mit Zn-staub im H_2-strom gemacht.

Reduktion von (XIV) mit Natrium-amalgam.

2,0 g (XIV) ($^1/_{100}$ Mol) werden in 50 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man im Verlauf einer Stunde unter dauerndem Schütteln 91,84 g zweiprozentiges Natriumamalgam (90 g Hg + 1,84 g Na; $^8/_{100}$ Mol). (Es kommen hiernach auf 1 Mol (XIV) 4 Mole Wasserstoff). In der vorher klaren Lösung entsteht bald ein rosa gefärbter Niederschlag, der nach 24 Stunden abgesaugt wird. Aus verdünntem Methanol mehrmals umgefällt, schmilzt die Substanz von 80°—130°. Sie liefert ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Rotes, amorphes Pulver, F. P. 194°—198°.

Acetylierung von (XIV).

1-Phenyl-3-acetoxy-pyridinium-pikrat (XVI).

0,5 g (XIV) werden mit 5 ccm Acetanhydrid 2 Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wird das überschüssige Acetanhydrid auf dem Wasserbad im Vakuum abgedampft. Es verbleibt ein braunes Öl, welches nicht kristallisiert. Es wird mit Wasser aufgenommen und mit wässriger Pikrinsäure gefällt.

Das Rohpikrat schmilzt bei 162°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol steigt der Schmelzpunkt auf 165°.
Die Ausbeute beträgt 0,8 g (80% d. Th.)

0,0236 g Subst.: 2,65 ccm N (21°, 751 mm)
$C_{19}H_{14}O_9N_4$ (442) Ber. N 12,67%
Gef. N 12,89%

Wird das Pikrat aus Eisessig umkristallisiert, so schmilzt es bei 208° und ist identisch mit dem Pikrat von (XIV). In der heißen Eisessiglösung tritt also vollkommene Verseifung ein.

1-Phenyl-3-benzoxy-pyridinium-pikrat.

1 g (XIV) ($^1/_{200}$ Mol) wird mit 1,2 g Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Nach zweistündigem Erhitzen wird das entstandene braune Öl mit 10 ccm Methanol aufgenommen. Man fällt die Lösung mit Äther, bis die überstehende Lösung klar bleibt. Die Fällung ist zunächst ölig, wird aber nach einigen Stunden fest. Man dekantiert von der Mutterlauge und löst den Niederschlag in 10 ccm Chloroform. Jetzt wird diese Lösung filtriert, wobei etwa nicht Umgesetztes (XIV) auf dem Filter bleibt. Man fällt die Lösung wieder mit Äther und wiederholt dieses Verfahren noch zweimal. Die Substanz hat jetzt einen Schmelzpunkt von 160°—180°. Sie wird in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Pikrat von 175° bis 190°. Ausbeute: 1,2 g — 50% d. Th.

0,0284 g Subst.: 2,80 ccm N (17°, 758 mm).
$C_{24}H_{16}O_9N_4$ (504) Ber. N 11,11%
Gef. N 11,57%

Bei der Bewertung der Analyse ist zu beachten, daß die Substanz nicht in gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden konnte und die Reinigung des Benzoylderivates von (XIV) nur durch Umfällen ausgeführt wurde.

Kristallisiert man das Pikrat einmal aus Eisessig um, so findet sofort Verseifung zum Pikrat von (XIV) statt.

F. P. 208°. M. F. P. 208°,

Oxydation von (XIV) mit Kaliumpermanganat.

a.) In saurer Lösung.

0,5 g (XIV) werden in 10 ccm Eisessig gelöst.
Zu dieser Lösung gibt man die Lösung von 0,3 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser. Es tritt zunächst nur schwache Entfärbung ein, die jedoch auf dem Wasserbade in wenigen Minuten

vollständig wird. Nach dem Eindampfen des Gemisches wird der Rückstand mit Alkohol extrahiert und mit Äther gefällt. Es setzt sich eine geringe Menge eines braunen Öls ab, dessen Pikrat nach dem Umkristallisieren aus Eisessig mit dem des Ausgangsproduktes identisch ist. Neben sehr wenig anorganischer Substanz enthält die überstehende Lösung keine charakterisierbaren Stoffe.

b.) In alkalischer Lösung.

0,5 g (XIV) werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm 2 n-Natronlauge versetzt. Dazu gibt man die Lösung von 0,5 g Kaliumpermanganat in 10 ccm Wasser. Das Gemisch erwärmt sich spontan. Nachdem man dasselbe noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade weiter erwärmt hat, filtriert man vom ausgeschiedenen Braunstein, wäscht mit Alkohol nach und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Äther gefällt, wobei eine Substanz erhalten wird, die von 205°—240° schmilzt. Die Substanz läßt sich nicht kristallin erhalten, ihr Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt zeigt eine Depression von 42°, ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther ist vollkommen ähnlich der des (XIV).

Oxydation von (XIV) mit Kaliumferricyanid.

0,5 g (XIV) werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 1,65 g Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade und dampft dabei bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Methanol extrahiert und die methanolische Lösung mit Äther gefällt. Dabei entsteht ein schleimiger, gelber Niederschlag, der beim Absaugen wieder ölig wird und sich nicht kristallisieren läßt.

Kuppelung mit diazotiertem Anilin.

Dieser Versuch wurde auf drei verschiedene Arten ausgeführt.

1.) Auf 1 Mol (XIV) kommt $^1/_2$ Mol Phenyldiazoniumchlorid
2.) Auf 1 Mol (XIV) kommt 1 „ „ „ „
3.) Auf 1 Mol (XIV) kommen 2 Mole „ „ „

Sämtliche Versuche ergaben rote, pulvrige Substanzen ohne charakteristischen Schmelzpunkt.

Für 1.) gebe ich die Versuchsbedingungen genauer an:

Man gibt 0,5 g Anilin zur Lösung von 1,2 g konz. Salzsäure in 10 ccm Wasser. Nach vollständiger Durchmischung wird die Lö-

sung mit 20 ccm Wasser verdünnt. Unter Eiskühlung wird mit der Lösung von 0,46 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser diazotiert. Diese Diazoniumlösung gibt man in die eisgekühlte Lösung von 2,0 g (XIV) und 4 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser. Es fällt bald ein roter, schleimiger Niederschlag aus. Man läßt das Reaktionsgemisch 6 Stunden unter Eiskühlung stehen und saugt am nächsten Tage den Niederschlag ab.

Mit ähnlichem Ergebnis verläuft der Versuch, wenn man nicht mit Natriumacetat versetzt, sondern mit verdünnter Natronlauge alkalisch macht.

Die Ausbeuten beliefen sich für 1.) auf 0,2 g, für 2.) auf 1 g und für 3.) auf 2 g.

Kuppelung von (XIV) mit diazotierter Sulfanilsäure.

2 g Sulfanilsäure werden in 5 ccm 2n Natronlauge gelöst. Diese Lösung vereinigt man mit der aus 0,8 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser. Das Gemisch gibt man unter Eiskühlung in 5 ccm 2 n Salzsäure.

2 g (XIV) werden in 10 ccm n/1 Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung zur vorher bereiteten Lösung gegeben. Jetzt versetzt man die Mischung unter Kühlung vorsichtig mit 2 n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich ein geringer schleimiger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen ein rotes Pulver ohne charakteristischen Schmelzpunkt darstellt.

Nitrierung von (XIV).

1 g (XIV) wird in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Man versetzt die Lösung mit 1 g Kaliumnitrat. Es tritt starke Rotfärbung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein orangerotes Pulver aus, welches nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen unscharfen Schmelzpunkt hat. F. P. 90°—97°. Jeder Versuch, es umzukristallisieren, schlug fehl.

Bromierung von (XIV).

a.) Bromierung mit einem Mol Brom.

1 g (XIV) ($^1/_{200}$ Mol) wird in 5 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 0,8 g Brom ($^1/_{200}$ Mol) in 10 ccm Eisessig. In der Kälte tritt allmählich Entfärbung ein, beim Abdestillieren des Eisessigs entweicht Bromwasserstoff.

Es bleibt ein braunes Öl zurück, welches bald kristallin wird.

F. P. 105°—112°

Aus Methanol F. P. 169°—170°.

b.) Bromierung mit zwei Molen Brom.

Bei sonst gleichen Bedingungen wie unter a.) wird eine Substanz erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 175° schmilzt.

Der Mischschmelzpunkt der bei a.) und b.) gewonnenen Substanzen zeigt eine Depression von 40°.

Aufspaltung von Furol mit o-Aminophenol.

Farbstoff XVII.

1 g Furol ($^1/_{100}$ Mol) wird mit 1,4 g o-Aminophenolchlorhydrat ($^1/_{100}$ Mol), 1,1 g o-Aminophenol und 20 ccm Methanol 10 Minuten auf 40° erwärmt. Nach 6-stündigem Stehen scheidet sich aus der tiefroten Lösung der Farbstoff in langen blau schimmernden Nadeln ab, der nach dem Abfiltrieren kurz mit kaltem Methanol gewaschen wird. Ausbeute: 2,7 g (77% d. Th.). F. P. 163°—164°. Ihn umzukristallisieren ist unmöglich, da jegliches Erwärmen sofort eine Umwandlung des Moleküls bewirkt.

Bei der Analyse ist also zu berücksichtigen, daß das Rohprodukt analysiert wurde.

0,0266 g Subst.: 1,90 ccm N (21°, 751 mm)

$C_{17}H_{17}O_3N_2Cl$ (332) Ber. N 8,43%

Gef. N 8,19%

Die Darstellung der Pyridiniumverbindung durch Erhitzen des Farbstoffes mit Methanol gelang nicht. Es bildete sich lediglich ein schwarzes Harz.

Aufspaltung von Furol mit m-Aminophenol.

Bei gleichem Ansatz wie bei der Ortho-Verbindung bildet sich nur eine tiefrote Lösung, die später verharzt. Beim Erhitzen dieser Lösung in der Bombe auf 100°—110° wird nur ein schwarzes Harz gebildet.

Aufspaltung von Furol mit p-Aminophenol.

Bei gleicher Arbeitsweise werden 2,0 g Farbstoff in langen violetten Nadeln erhalten. (57% d. Th.). F. P. 188°.

0,0205 g Subst.: 1,45 ccm N (21°, 749 mm)

$C_{17}H_{17}O_3N_2Cl$ (332) Ber. N 8,43%

Gef. N 8,09%

1-(4-Oxy-phenyl)-3-oxy-pyridinium-pikrat.

In der Bombe werden 2,0 g Furol ($^1/_{50}$ Mol), 2,9 g p-Aminophenolchlorhydrat, 2,2 g p-Aminophenol und 15 ccm Methanol 7 Stunden bei 100°—110° gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 2,5 g Rohpikrat erhalten. F. P. 208°—212°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz bei 228°. Ausbeute: 2 g (30% d. Th.)

1-(4-Oxy-phenyl)-3-oxy-pyridinium-chlorid.

Das Chlorid wird aus dem Pikrat durch die bereits angegebene Behandlung mit konzentrierter Salzsäure und Benzol erhalten. Farblose Nadeln. F. P. 264° und Zers. Ausbeute: 1 g aus 2 g Pikrat. (93% d. Th.)

0,0246 g Subst.: 1,35 ccm N (19°, 752 mm)
$C_{11}H_{10}O_2NCl$ (223) Ber. N 6,28%
Gef. N 6,35%

α-4-Oxy-benzoylfuran.

13,2 g Phenol und 18,3 g Furoylchlorid werden zusammen in 100 ccm Nitrobenzol gelöst. Unter ständigem Rühren werden bei Raumtemperatur innerhalb 2 Stunden 56 g Aluminiumchlorid zugegeben. Nach 24-stündigem Rühren erwärmt man zum Schlusse noch auf 60°. Man gießt auf 200 g Eis, setzt 20 ccm konzentrierte Salzsäure zu und destilliert das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verbleibt eine braune halbkristalline Substanz, welche aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Farblose Nadeln F. P. 162°—163°. Ausbeute: 2 g (7,8% d. Th.)

Aus dem Wasserdampfdestillat schied sich nach mehrtägigem Stehen eine farblose kristalline Substanz aus. F. P. 41°, Ausbeute: 5 g. Es ist dieselbe Substanz, die von Gilman als der Phenolester der Brenzschleimsäure erkannt wurde.

Wegen der geringen Ausbeute an Oxy-Keton wurde zunächst der Phenolester isoliert, um dann durch Aluminiumchlorid in das Oxy-keton verwandelt zu werden. Aber auch hierbei erhielt ich ähnlich schlechte Ausbeuten, sodaß angenommen werden kann, daß das Gleichgewicht (Phenolester — Oxyketon) stark zugunsten des Esters verlagert ist.

α-2,4-Dioxy-benzoylfuran.

5,5 g Resorcin und 4,6 g Furfurnitril werden zusammen in 25 ccm abs. Äther gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 2 g frisch geschmol-

zenes, fein pulverisiertes Zinkchlorid und sättigt dieselbe mit Chlorwasserstoff. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen und versetzt dann unter Eiskühlung mit 150 ccm Eiswasser, trennt den Äther ab, zieht noch zweimal mit Äther aus und kocht die wässrige Lösung $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß. Die Flüssigkeit trübt sich bald unter Ausscheidung von Öltropfen. Nach dem Erkalten kristallisiert das Dioxyketon neben erstarrtem Öl in Nadelbüscheln. Ausbeute: 7 g Rohprodukt. F. P. 96°—97°. Aus Benzol wird die Substanz in hellgelben Nadeln erhalten. F. P. 128°. Ausbeute: 5 g (43,5% d. Th.).

Ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird aus Methanol in roten Nadeln erhalten. F. P. 257° u. Zers.

0,0326 g Subst.: 4,10 ccm N (19°, 754 mm).
$C_{17}H_{12}O_7N_2$ (384) Ber. N 14,59%
Gef. N 14,42%

Kuppelung von α-2,4-Dioxy-benzoylfuran mit diazotiertem Anilin. (XVIII)

Zu der Diazoniumlösung aus 1 g Anilin gibt man unter Kühlung die Lösung von 1 g Dioxyketon in 20 ccm 2n-Natronlauge. Es entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, aus dem die Bisazoverbindung durch Umkristallisieren aus Eisessig frei wird. Hellrote glänzende Nadeln. F. P. 240°—241°. Ausbeute: 1,8 g (90% d. Th.).

Methylierung von α-2,4-Dioxy-benzoylfuran.

6 ccm Nitrosomethylurethan werden in 150 ccm Äther gelöst. Die Lösung wird schwach zum Sieden erhitzt und mit 9 ccm 25% methanolischer Kalilauge tropfenweise versetzt. Man destilliert am absteigenden Kühler in eine eisgekühlte Vorlage, in der sich 2 g Keton ($^1/_{100}$ Mol) in 50 ccm Äther gelöst befinden. Als äußeres Kennzeichen der Reaktion entwickeln sich Gasblasen. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan wird jetzt abdestilliert, wobei das Reaktionsprodukt als Schmelze zurückbleibt, die bald in hellgelben Nadeln erstarrt. Ausbeute: 1,9 g. F. P. 92°.

23 mg Subst.: 6,25 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung.
$C_{12}H_{10}O_4$ (218) Ber. OCH_3 14,22%
Gef. OCH_3 14,03%

Die Analyse stimmt für die Methylierung einer Oxygruppe. Falls beide Oxygruppen methyliert wären, müßten 26,73% OCH_3 gefunden werden.

II.

Versuche mit 2-Acetylfuran und mit 2-Phenacetyl-furan.

w-Bromacetylfuran. (XIX)

Man löst 1,1 g Acetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) in 10 ccm Äther und bringt diese Lösung mit 1,6 g Brom in 10 ccm Äther zusammen. Die Lösung wird etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 30° erhitzt (Rückflußkühler), dann wird der Äther im Vakuum abgedampft. Man nimmt den Rückstand wieder mit Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung einmal mit Sodalösung und zweimal mit Wasser aus. Nach dem Trocknen über Chlorkalzium wird im Vakuum destilliert.

Vorlauf: etwa 0,1 g farblose Flüssigkeit.
Hauptmenge: K. P. $_{12}$ 115°—118°; 1,15 g gelbes Öl (60% d. Th.)
Rückstand: etwa 0,3 g braunes Harz.

Die Substanz wird nach der Destillation bald dunkler, riecht angenehm, reizt aber die Schleimhäute nachgehends sehr stark.

Ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert aus Methanol in roten Nadeln. F. P. 194°.

0,0236 g Subst.: 3,10 ccm N (19°, 752 mm)
$C_{12}H_9O_5N_4Br$ (369) Ber. N 15,18%
Gef. N 15,20%

Furacylacetessigester. (XX)

1,84 g Natriumdraht werden in 150 ccm abs. Äther mit 10.4 g Acetessigester auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Metall umgesetzt ist. (Ca. 24 Stunden). Jetzt gibt man die Lösung von 15 g *w*-Brom-acetylfuran in 50 ccm abs. Äther hinzu. Unter Aufsieden tritt eine deutlich wahrnehmbare Reaktion ein. Das Gemisch wird noch 3 Stunden auf dem Wasserbade bei schwachem Sieden gehalten. Man filtriert die Lösung vom abgeschiedenen Natriumbromid ab, entäthert und erhält so den Furacylacetessigester als Rohprodukt. (Schwach braunes Öl). — Ausbeute: 17 g (75% d. Th.)

Einwirkung von Anilin auf Furacylacetessigester: N-Phenyl-α-methyl-α'-furylpyrrol-β-carbonsäureester (XXI).

2.5 g Furacylacetessigester ($^1/_{50}$ Mol) werden zusammen mit 3,75 g Anilin in 25 ccm Eisessig gelöst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Wasser

gefällt. (Braunes Öl). Nach eintägigem Stehen wird die wässrige Flüssigkeit abgegossen. Man nimmt das Öl in wenig Methanol auf und versetzt die Lösung vorsichtig mit Wasser. Das sich ausscheidende Öl wird wieder von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Methanol aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren zur Kristallisation aufgestellt. Nach einigen Tagen scheiden sich schwach gefärbte, gut ausgebildete Kristallplättchen ab. F. P. 80°—81°. Ausbeute: 1 g (33% d. Th.)

288 mg Subst: 773 mg CO_2 147 mg H_2O
Ber. C 73,22% H 5,76%
Gef. C 73,03% H 5,71%

Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Furacylacetessigester. Furuvinsäure. (XXII)

5 g Furacylacetessigester werden mit 50 ccm 2 n-Salzsäure eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Man destilliert hierauf mit Wasserdampf. Als Rückstand behält man ca. 2 g eines braunen Harzes, während aus dem Destillat durch Ausäthern ein hellgelbes Öl gewonnen wird. Ausbeute: 2 g. K. P. $_{12\ mm}$ 144°—156°.

Zur Verseifung kocht man das Öl drei Stunden lang mit 10 ccm 10%iger Kalilauge, verdünnt mit Wasser und äthert die neutralen Bestandteile aus, die nach dem Abdampfen des Äthers ca. 0,5 g betragen.

Die ausgeätherte Lösung wird jetzt mit 2n-Salzsäure angesäuert, wobei ein schleimiger Niederschlag ausfällt, der sich aus verdünntem Methanol umkristallisieren läßt. Leicht gefärbte Nadeln. F. P. 157°—159°. Ausbeute: 1,3 g.

Die Säure ist unter Normaldruck sublimierbar. Sie wird dabei in völlig farblosen, bis 1 cm langen Nadeln erhalten.

0,0314 g Subst.: 0,0717 g CO_2 0,0112 g H_2O
$C_{10}H_8O_4$ (192) Ber. C 62,50% H 4,16%
Gef. C 62,35% H 3,99%

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde ebenfalls verseift und der gleichen Aufarbeitung unterworfen. Es wurden 0,2 g einer über 190° unter Zersetzung schmelzenden Substanz von tiefbrauner Farbe isoliert.

α-Furyl-chinolin (XXIII).

1,1 g Acetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1,2 g o-Aminobenzaldehyd ($^1/_{100}$ Mol) in der Lösung von 0,11 g Kaliumhydroxyd in

20 ccm Methanol 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft jetzt das Methanol ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die Lösung zweimal mit Wasser, trocknet sie über Ätzkali und destilliert nach dem Verdampfen des Äthers den Rückstand. K. P. $_{12\ mm}$ 186°. Ausbeute: 1.5 g einer in gelben Nadeln kristallisierten Substanz. Man kristallisiert sie aus Methanol um und erhält das α-Furyl-chinolin in nahezu farblosen Nadeln. F. P. 92°.

Die Substanz ist in verdünnter Salzsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch 2 n Natronlauge wieder kristallin gefällt. Pikrat: Gelbe Nadeln. F. P. 167°.

α-Furyl-cinchoninsäure. (XXIV)

1,1 g ($^1/_{100}$ Mol) Acetylfuran werden in 12 ccm Methanol gelöst. Man vereinigt diese Lösung mit derjenigen von 1,5 g Isatin ($^1/_{100}$ Mol) in 6 ccm 30% Kalilauge und erhitzt das Gemisch 7 Stunden auf dem Wasserbade. Jetzt wird dasselbe mit 100 ccm Wasser verdünnt und zur Reinigung zweimal ausgeäthert. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt ein gelber Niederschlag aus, der von größeren Mengen eines dunklen Harzes begleitet ist. Durch Extraktion des Produktes mit Chloroform wird die Säure rein zurück behalten. Gelbe Nadeln. F. P. 220°.

Phenyl-bromacetylfuran (XXV).

1,9 g Phenacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden in 5 ccm Äther gelöst und mit der Lösung von 1.6 g Brom in 5 ccm Äther zusammengebracht. Es entsteht augenblicklich eine Trübung und nachfolgend eine smaragdgrüne Lösung, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt. Nachdem man noch 30 Minuten auf 30° erwärmt hat (Rückfluß), dampft man den Äther im Vakuum ab. Es verbleibt ein dunkelgrünes Öl, welches man wieder in Äther aufnimmt. Man schüttelt die Ätherlösung einmal mit Sodalösung und zweimal mit Wasser aus, trocknet sie über Chlorkalzium und verdampft den Äther. Dabei erhält man ein leicht gelb gefärbtes Kristallisat. Ausbeute: 2,1 g (80% d. Th.) F. P. 65°—68°. Es wird einmal aus verdünntem Methanol umkristallisiert, wobei es in langen hellgelben Nadeln erhalten wird. F. P. 66°—68°.

0,0206 g Subst.:	0,0415 g CO_2	0,0064 g H_2O
$C_{12}H_9O_2Br$ (265)	Ber. C 54,34%	H 3,40%
	Gef. C 54,95%	H 3,48%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Orangerote Nadeln. F. P. 178°. Identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des Benzfuroins.

0,0230 g Subst.: 3,00 ccm N (21°, 751 mm)
$C_{18}H_{14}O_6N_4$ (382) Ber. N 14,66%
Gef. N 14,46%

Phenyl-dibromacetylfuran (XXVI).

1,9 g Phenacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden in 20 ccm Eisessig gelöst und zur Lösung von 3,2 g Brom in 10 ccm Eisessig gegeben. Man erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade, wobei sich unter Bromwasserstoffentwicklung eine Substanz in glänzenden Schuppen abscheidet. F. P. 245°. Man filtriert die Kristalle ab und engt das Filtrat auf die Hälfte ein. Über Nacht scheidet sich aus dem Filtrat eine in Nadeln kristallisierende Substanz aus. — F. P. 90° bis 91° — die nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol ihren Schmelzpunkt beibehält. Sie ist das gesuchte Phenyl-dibromacetylfuran.

0,0279 g Subst.: 0,0447 g CO_2 0,0061 g H_2O
$C_{12}H_8O_2Br_2$ (347) Ber. C 41,87% H 2,34%
Gef. C 41,73% H 2,44%

Die Substanz vom F. P. 245° ist völlig verschieden vom Phenyldibromacetylfuran. Sie ist schwerlöslich in Methanol und Sprit, liefert kein Dinitrophenylhydrazon und ist unlöslich in Alkalien und in Mineralsäuren. Aus den Analysen konnte keine deutbare Formel errechnet werden.

29,3 mg Subst.: 31,2 mg Ag Br
Gef. Br 45,32%

31,0 mg Subst.: 53,1 mg CO_2 8,9 mg H_2O
Gef. C 46,72%; H 3,21%.

Die Darstellung des Phenyl-dibromacetylfurans wurde durch Bromierung des Phenyl-monobromacetylfurans wiederholt. Hierbei entstand nur das Dibromderivat. F. P. 90°—91°.

Ersatz des Broms durch Hydroxyl im Phenyl-bromacetylfuran.

a.) Mit Silbernitrat.

0,9 g Phenyl-bromacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden in 20 ccm Methanol gelöst. Die Lösung wird auf 50° erwärmt und mit der Lösung von 0,57 g Silbernitrat in 10 ccm Methanol und 2 ccm Wasser versetzt. Unter ständigem Rühren wird die Mischung noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich Silberbromid aus. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit Methanol nachgewaschen.

Nach dem Trocknen des Silberbromids wog dasselbe 0.55 g. Dies entspricht 0.23 g Brom. Theoretisch sind 0,26 g Brom ($^1/_{100}$ Mol) zu erwarten.

Das Filtrat wird im Vakuum stark eingeengt. Nach 12-stündigem Aufbewahren im Kühlschrank werden 0.4 g farblose Nadeln (60% d. Th.) ausgeschieden. F. P. 64°. Umkristallisieren aus Methanol ändert den Schmelzpunkt nicht.

0.0242 g Subst.: 0,0632 g CO_2 0,0111 g H_2O
$C_{12}H_{10}O_3$ (202) Ber. C 71,29% H 4,95%
Gef. C 71,22% H 5,10%

b.) mit Silberacetat :

Benzfuroin. (XXVII)

1.3 g Phenyl-bromacetylfuran werden in 20 ccm Methanol gelöst. Diese Lösung wird vorsichtig in die leicht siedende Lösung von 0.84 g Silberacetat in 80 ccm Wasser gegeben. Die Mischung wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Neben dem abgeschiedenen Silberbromid werden flockige Kristalle beobachtet. Nach dem Abkühlen wird vom Silberbromid abfiltriert und mit wenig Methanol und dann mit Äther nachgewaschen.

Das Filtrat wird dreimal mit Äther ausgezogen, worauf man die ätherische Lösung mit Sodalösung und mit Wasser ausschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorkalzium verdampft man den Äther und kristallisiert den Rückstand aus absolutem Äthanol um.

Farblose Nadeln. F. P. 140°. Ausbeute: 0.4 g (40% d. Th.)

Ihr 2.4-Dinitrophenylhydrazon wird aus Methanol in orangeroten Nadeln erhalten. F. P. 178°.

0,0315 g Subst.: 4,05 ccm N (22°, 754 mm)
$C_{18}H_{14}O_6N_4$ (382) Ber. N 14,66%
Gef. N 14,76%

Oxydation von Phenacetylfuran mit seleniger Säure: Benzfuril. (XXVIII)

1.9 g Phenacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1.7 g seleniger Säure und 3 ccm Acetanhydrid 3 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Man filtriert und wäscht mit wenig Eisessig nach. Der Rückstand besteht aus metallischem Selen, während das Filtrat eine tiefbraune Lösung darstellt. Letzteres wird mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser 1 Stunde unter Rückfluß gekocht (zur Zerstörung des Acetanhydrids). Man ätherт mehrmals aus und schüttelt die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Sodalösung. Nun wird mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet, wobei sich nicht unerhebliche Mengen Verunreinigungen ab-

scheiden. Nach dem Verdampfen des Äthers verbleibt ein braunes Öl, welches nicht kristallisiert. Man nimmt dasselbe mit 20 ccm Methanol auf und kocht die Lösung mit Tierkohle $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß. Nach dem Filtrieren engt man die Lösung bis auf 5 ccm ein und kühlt sie mit Eis-Kochsalzgemisch. Aus der tiefgelben Lösung kristallisiert das Benzfuril in hellgelben Kristallbüscheln. F. P. 42°. — Ausbeute: 0,9 g (45% d. Th.)

Das 2,4-Mono-dinitrophenylhydrazon daraus zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol F. P. 168°.

0,0271 g Subst.: 3,55 ccm N (20°, 739 mm)
$C_{18}H_{12}O_7N_4$ (380) Ber. N 14,74%
Gef. N 14,84%

Phenyl-furyl-chinoxalin. (XXIX)

1 g Benzfuril ($^1/_{200}$ Mol) wird mit 0,54 g o-Phenylendiamin und 10 ccm Methanol 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht.

Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Plättchen aus. F. P. 128°. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol F. P. 128°. Ausbeute: 100%.

0,0310 g Subst.: 2,75 ccm N (21°, 752 mm)
$C_{18}H_{12}ON_2$ (272) Ber. N 10,30%
Gef. N 10,19%

Einwirkung von Anilin und Anilinchlorhydrat auf Benzfuril.

1 g Benzfuril ($^1/_{200}$ Mol) wird mit 0,7 g Anilinchlorhydrat, 0,5 g Anilin und 5 ccm Methanol 7 Stunden in der Bombe bei 100° bis 110° gehalten. Nach dem Erkalten stellt der Bombeninhalt eine durch Harz dunkel gefärbte Flüssigkeit dar, die bei der üblichen Aufarbeitung keine Pikratfällung gibt.

Durch Kochen des Bombeninhaltes mit verdünnter Salzsäure und Tierkohle wird eine nahezu farblose Lösung erhalten, aus der durch Eindampfen 0,8 g Anilinchlorhydrat gewonnen werden.

Benzyldesoxybenzfuroin. (XXX)

0,23 g Natrium werden in 2,3 g absolutem Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst. Man versetzt hierauf mit der Lösung von 1,9 g Phenacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) in 2,5 ccm absolutem Alkohol. Nach 5 Minuten gibt man 1,26 g Benzylchlorid hinzu und erwärmt das Gemisch noch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten erstarrt es. Man dampft den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Soda-

lösung und Wasser aus, worauf man sie über Chlorkalzium trocknet und den Äther abdampft. Es entsteht sofort ein kristallines Produkt mit leicht brauner Farbe, welches im Hochvakuum destilliert wird.

Vorlauf: ca. 0,5 g wasserklare Flüssigkeit.
Hauptmenge: K. P. $_{1,25\ mm}$ 180°; 1,4 g farblose Kristalle (50%)
Rückstand: ca. 0,2 g braunes Öl F. P. 112°

0,0221 g Subst.: 0,0669 g CO_2 0,0110 g H_2O
$C_{19}H_{16}O_2$ (276) Ber. C 82,61% H 5,79%
Gef. C 82,56% H 5,57%

Einwirkung von Bromessigester auf Natrium-Phenylacetylfuran.

0,23 g Natrium werden in 2,3 ccm absolutem Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst. Man versetzt in der Wärme mit der Lösung von 1,9 g Phenacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) in 2,5 ccm absolutem Alkohol. Nach 5 Minuten gibt man 1.67 g Bromessigester hinzu und erwärmt noch 2 Stunden.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 100 ccm Wasser verdünnt und das abgeschiedene braune Öl mit Äther ausgezogen. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand zur Verseifung 2 Stunden mit 20 ccm 10%iger Kalilauge gekocht. Die alkalische Lösung wird zur Reinigung mehrmals ausgeäthert und dann mit 2n-Salzsäure gefällt. Es entsteht ein schleimiger Niederschlag, der trotz mehrmaligem Umfällen nicht kristallin erhalten wird. Kristallisationsversuche mit organischen Lösungsmitteln verlaufen ebenfalls negativ. Schließlich wurde versucht, den trocknen, halbfesten Niederschlag durch Destillation zu reinigen. Es trat vollkommene Zersetzung ein.

Furylbenzamaron. (XXXI)

Man bereitet die kalte Mischung von 1,9 g Phenacetylfuran ($^1/_{100}$ Mol) und 2 g Benzaldehyd in 10 ccm Methanol und versetzt dieselbe mit der kalten Lösung von 0,8 g Ätzkali in 5 ccm Methanol.

Nach 24 Stunden ist das Gemisch zu einem Kristallbrei erstarrt. Er wird von der dunkelgrünen Mutterlauge abfiltriert und zweimal kurz mit Methanol gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 1 g farblose Nädelchen. (36% d. Th.). F. P. 31°.

0,0262 g Subst.: 0,0778 g CO_2 0,0126 g H_2O
$C_{31}H_{24}O_4$ (460) Ber. C 80,87% H 5,22%
Gef. C 80,98% H 5,38%

α-Furyl-β-phenyl-cinchoninsäure. (XXXII)

3,8 g Phenacetylfuran ($^1/_{50}$ Mol) werden in 15 ccm Toluolsprit gelöst und zur Lösung von 2,9 g Isatin in 15 ccm 33%iger Kalilauge gegeben. Es entsteht sofort eine intensive Rotfärbung, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade rotbraun wird. Nach 6-stündigem Erhitzen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und zur Reinigung zweimal ausgeäthert. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt ein schmieriger, brauner Niederschlag aus, der sofort abgesaugt wird. Eine Reinigung durch Umkristallisieren gelingt nicht. Die Vakuumdestillation liefert ausschließlich Zersetzungsprodukte. Aus der Mutterlauge fällt nach etwa 10 Minuten ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der sich aus Sprit umkristallisieren läßt. Ausbeute: 0,2 g. F. P. 270° bis 271°.

Die Säure wird zur Analse 4 Stunden bei 105° getrocknet.

0,0301 g Subst.: 0,0842 g CO_2 0,0110 g H_2O

Ber. C 76,19% H 4,13%

Gef. C 76,29% H 4,09%

III.

Versuche mit 2-Acetylthiophen und mit 2-Phenacetylthiophen.

Acetylthiophen.

8,4 g Thiophen und 7,8 g Acetylchlorid werden zusammen in 20 ccm Petroläther (40°) gelöst. Diese Lösung läßt man unter Turbinieren zur Suspension von 20 g Aluminiumchlorid in 40 ccm Petroläther (40°) im Verlauf einer Stunde zufließen. Unter Chlorwasserstoffentwicklung und leichtem Sieden kommt die Reaktion erst nach 8 Stunden zum Stillstand. Man gießt den Petroläther vom festen Reaktionsprodukt ab und gibt letzteres vorsichtig auf 300 g fein zerhacktes Eis. Äußerst heftige Reaktion! Jetzt fügt man noch 30 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und äthert dreimal mit je 50 ccm Äther aus. Die Ätherlösung wird mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, dann über Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destilliert man den Rückstand im Vakuum.

Vorlauf: ca. 2 g wasserklare Flüssigkeit.

Hauptmenge: 7 g hellgelbes Öl (56%). K. P. $_{12\ mm}$ 95°.

Rückstand: ca. 3 g dunkles Harz.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Acetylthiophens kristallisiert aus Methanol in roten Nadeln. F. P. 242°.

0,0255 g Subst.: 4,00 ccm N (22°, 761 mm)
$C_{12}H_{10}O_4SN_4$ (306) Ber. N 18,30%
Gef. N 18,18%

Phenacetylthiophen.

8,4 g Thiophen und 15,5 g Phenacetylchlorid werden zusammen in 20 ccm Petroläther (40°) gelöst. Diese Lösung läßt man unter Turbinieren zur Suspension von 20 g Aluminiumchlorid in 40 ccm Petroläther im Verlauf einer Stunde zufließen. Bei gleicher Aufarbeitung wie bei Acetylthiophen erhält man 13 g Phenacetylthiophen. (54% d. Th.).

K. P. $_{12\ mm}$ = 200°. Farblose Kristallbüschel. F. P. 45°.

32,40 mg Subst.: 84,6 mg CO_2 14,1 mg H_2O
$C_{12}H_{10}OS$ (202) Ber. C 71,29% H 4,95%
Gef. C 71,21% H 4,87%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketons kristallisiert aus Methanol in hellroten Nadeln. F. P. 181°.

0,0294 g Subst.: 3,73 ccm N (24°, 758 mm)
$C_{18}H_{14}O_4N_4S$ (382) Ber. N 14,66%
Gef. N 14,54%

Einwirkung von Anilin und Anilinchlorhydrat auf Acetylthiophen.

Dieser Versuch wurde wie alle ähnlichen früher beschriebenen Aufspaltungsversuche ausgeführt. Es trat dabei keine Harzbildung und keine wesentliche Verfärbung ein. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wurde nach der üblichen Aufarbeitung das Acetylthiophen nahezu quantitativ wiedergewonnen und durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert.

w-Bromacetylthiophen.

1,3 g Acetylthiophen ($^1/_{100}$ Mol) werden in 5 ccm Äther gelöst und mit der Lösung von 1,6 g Brom in 5 ccm Äther versetzt. Es tritt fast augenblicklich Entfärbung ein. Die Lösung wird 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt (Rückfluß) und hierauf der Äther abgedampft. Man nimmt den Rückstand wieder mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser und trocknet sie über Chlorkalzium. Nach dem Verjagen des Äthers wird im Vakuum destilliert.

Kein Vorlauf.

Hauptmenge: K. P. $_{12\ mm}$ 138°; Ausbeute: 1,2 g farbloses Öl (60%)

Rückstand: ca. 0,5 g dunkles Öl.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketons kristallisiert aus Methanol in roten Kristallflittern. F. P. 138°.

0,0285 g Subst.: 2,70 ccm N (22°, 761 mm)
$C_{12}H_9O_4N_4BrS$ (385) Ber. N 14,54%
Gef. N 14,55%

Thienacylacetessigester. (XXXIII)

Zu der Lösung von 13 g Acetessigester ($^1/_{10}$ Mol) in 200 ccm absolutem Äther gibt man 2,3 g Natriumdraht und erhitzt auf dem Wasserbade, bis alles Metall umgesetzt ist. Jetzt setzt man die Lösung von 20,5 g Bromacetylfuran in 50 ccm absolutem Äther hinzu, läßt das Gemisch über Nacht stehen und erwärmt es am anderen Tage noch 2 Stunden. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Natriumbromid abfiltriert und der Äther aus dem Filtrat verdampft. Man erhält so 24 g Thienacylacetessigester, der als Rohprodukt weiter verarbeitet wird.

α-Methyl-α'-thienyl-N-phenyl-pyrrol-β-carbon-säureester. (XXXIV).

2,5 g Thienacylacetessigester und 3,75 g Anilin werden zusammen in 25 ccm Eisessig gelöst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 300 ccm Wasser, worauf sich am Boden ein rotes Öl abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Öl mit 20 ccm Methanol aufgenommen. Bis zur beginnenden Kristallisation wird vorsichtig mit Wasser verdünnt. Nach einem Tage wird noch so viel Wasser zugesetzt, bis die Trübung in der Mutterlauge bestehen bleibt. Man saugt den Niederschlag nach 24 Stunden ab und erhält eine rote, kristalline Substanz. Ausbeute: 1,5 g. F. P. 50°—60°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol ist die Substanz völlig farblos und schmilzt bei 70°.

0,0302 g Subst.: 1,20 ccm N (26°, 748 mm)
$C_{18}H_{17}O_2NS$ (311) Ber. N 4,50%
Gef. N 4,55%.

Thienuvinsäure. (XXXV)

5 g Thienacylacetessigester werden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Reaktionsprodukt hierauf mit Wasserdampf. Durch Ausäthern

des Destillates wird 1 g eines farblosen Öles gewonnen. Der Rückstand ist nicht verharzt, sondern besteht aus einem hellgelben Öl, welches ebenso wie das Destillat im Vakuum bei 110° bis 180° (12 mm) übergeht. Auch die fraktionierte Destillation liefert keinen Haltepunkt. Die beiden Öle werden deshalb vereinigt und mit 10%iger Kalilauge 3 Stunden zur Verseifung gekocht. Nach dem Abkühlen werden die neutralen Bestandteile ausgeäthert. Man erhält aus der ätherischen Lösung 0,2 g des beim nächsten Versuch beschriebenen Thienyl-pentenons.

Die ausgeätherte Lösung wird mit 2n-Schwefelsäure angesäuert, wobei sich gelbe Flocken abscheiden, die nach zweimaligem Umfällen eine leicht gelbe, kristalline Substanz darstellen. Aus Methanol umkristallisiert, schmilzt sie von 160°—170°. Durch Sublimation bei Normaldruck wird die Thienuvinsäure völlig rein in farblosen Plättchen erhalten. F. P. 176°.

4,696 mg Subst.:	9,960 mg CO_2	1,770 mg H_2O
$C_{10}H_8O_3S$ (208)	Ber. C 57,69%	H 3,84%
	Gef. C 57,82%	H 4,22%

Thienylcyclopentenon. (XXXVI)

5 g Thienacylacetessigester werden mit 125 ccm 2%iger Natronlauge unter ständigem Umschütteln im Verlauf einer Stunde vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach etwa 24 Stunden scheidet sich eine gelbe, flockige, halbfeste Substanz aus, die man abfiltriert (+). Durch Extraktion mit Methanol wird hieraus eine kristalline Substanz gewonnen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus hellgelben Nadeln besteht. F. P. 128°—130°.

5,265 mg Subst.:	12,660 mg CO_2	2,300 mg H_2O
C_9H_8OS (164)	Ber. C 65,85%	H 4,88%
	Gef. C 65,74%	H 4,89%

Obiges Filtrat (+) wird ausgeäthert. Die ätherische Lösung enthält nur wenig harziges Produkt. Die ausgeätherte Lösung wird mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleibt ein dunkles Harz, aus dem durch Verreiben mit Chloroform eine stark braun gefärbte kristalline Substanz isoliert werden kann, die schließlich aus Methanol umkristallisiert wird. F. P. 110°—112°. Es ist Thienacylessigsäure. (XXXVII).

4,920 mg Subst.:	9,145 mg CO_2	1,890 mg H_2O
$C_8H_8O_3S$ (184)	Ber. C 52,18%	H 4,35%
	Gef. C 52,55%	H 4,45%

α-Thienyl-cinchonsäure. (XXXVIII)

2,6 g Acetylthiophen ($^1/_{50}$ Mol) werden in 24 ccm Methanol gelöst und zur Lösung von 3 g Isatin in 12 ccm 30%iger Kalilauge gegeben. Man erwärmt das Gemisch 7 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Abdampfen des Methanols wird die wässrige Lösung zur Reinigung ausgeäthert. Die Cinchoninsäure wird mit verdünnter Essigsäure gefällt. Nach zweimaligem Umfällen werden 2,5 g (50% d. Th.) Substanz vom Schmelzpunkt 210° erhalten.

21,2 mg Subst.:	51 mg CO_2	6,7 mg H_2O
$C_{14}H_9O_2NS$ (255)	Ber. C 65,88%	H 3,52%
	Gef. C 65,61%	H 3,54%

α-Thienyl-chinolin. (XXXIX)

1,3 g ($^1/_{200}$ Mol) α-Thienyl-cinchoninsäure werden mit 0,5 g Kupferpulver im Destillationskolben geschmolzen. Unter Aufschäumen findet Decarboxylierung statt. Man destilliert, nachdem das Aufschäumen in ein ruhiges Sieden übergegangen ist. K. P. $_{13\ mm}$ = 220°—225°. Es werden gelbe Kristallnadeln erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 132° schmelzen. Ausbeute: 1 g (91% d. Th.)

20,9 mg Subst.:	56,8 mg CO_2	7,8 mg H_2O
$C_{13}H_9NS$ (211)	Ber. C 73,93%	H 4,27%
	Gef. C 74,12%	H 4,18%

Phenyl-bromacetylthiophen. (XL)

Die Darstellung dieser Substanz läuft vollkommen parallel der Darstellung des Phenyl-bromacetylfurans. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein hellgelbes Öl zurück, welches nicht kristallisiert. Ausbeute: 85% d. Th. Destillationsversuche liefern ausschließlich Zersetzungsprodukte.

Das aus dem Öl erhaltene 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert aus Methanol in tiefroten Nadeln: F. P. 186°.

Auch dieses Dinitrophenylhydrazon erweist sich identisch mit dem des später dargestellten Benzthienoins. Diese Identität wurde dadurch bewiesen, daß das vorliegende Dinitrophenylhydrazon halogenfrei ist und sein Mischschmelzpunkt mit dem des zweitgenannten Dinitrophenylhydrazons keine Depression ergibt.

Ersatz des Broms durch Hydroxyl im Phenyl-bromacetylthiophen.

Benzthienoin. (XLI)

1,4 g Phenyl-bromacetylthiophen ($^1/_{200}$ Mol) werden in 20 ccm Methanol gelöst. Diese Lösung gibt man vorsichtig in die leicht siedende Lösung von 1,5 g Silbersulfat in 100 ccm Wasser. Es wird sofort eine starke Ausscheidung von Silberbromid beobachtet. Man erwärmt das Gemisch noch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Silberbromid abfiltriert und kurz mit Methanol und Äther nachgewaschen. Das Filtrat wird dreimal ausgeäthert und die Ätherlösung wie üblich gereinigt und über Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man 0,6 g kristalline Substanz (60% d. Th.), die aus Methanol umkristallisiert wird. F. P. 138°.

28,7 mg Subst.:	69,3 mg CO_2	11,5 mg H_2O
$C_{12}H_{10}O_2S$ (218)	Ber. C 66,05%	H 4,59%
	Gef. C 65,91%	H 4,48%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzthienoins kristallisiert aus Methanol in tiefroten Nadeln. F. P. 186°.

0,0298 g Subst.:	3,65 ccm N (24°, 758 mm)
$C_{18}H_{14}O_5N_4S$ (398)	Ber. N 14,07%
	Gef. N 14,04%

Benzthienil. (XLII)

Kondensation von Phenacetylthiophen mit p-Nitroso-dimethyl-anilin.

2 g Phenacetylthiophen ($^1/_{100}$ Mol) werden zusammen mit 1,5 g p-Nitroso-dimethyl-anilin in 20 ccm Methanol gelöst. Diese Lösung erhitzt man 6 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Schon in der Wärme beginnt die Kristallisation des Anils, die in der Kälte vollständig wird. Man saugt die Fällung ab und kristallisiert sie aus viel Methanol um. Dabei werden 1,1 g (33% d. Th.) orangefarbne Nädelchen erhalten. F. P. 170°.

0,0196 g Subst.:	2,25 ccm N (20°, 764 mm)
$C_{20}H_{18}ON_2S$ (334)	Ber. N 8,38%
	Gef. N 8,36%

Hydrolyse des Anils. (XLIII)

1,6 g des Anils ($^1/_{200}$ Mol) werden während drei Stunden mit 10 ccm 2 n-Schwefelsäure und 10 ccm Benzol geschüttelt. Man trennt die beiden Flüssigkeiten, trocknet die benzolische Lösung

mit Chlorkalzium und dampft ein. Es wird hierbei 1 g (100% d. Th.) Benzthienil erhalten, welches sofort rein ist; hellgelbe Nadeln. F. P. 65°.

31,4 mg Subst.:	76,7 mg CO_2	10,4 mg H_2O
$C_{12}H_8O_2S$ (216)	Ber. C 66,67%	H 3,70%
	Gef. C 66,62%	H 3,71%

Oxydation von Phenacetylthiophen mit seleniger Säure.

2 g ($^1/_{100}$ Mol) Phenacetylthiophen werden mit 1,7 g seleniger Säure und 3 ccm Acetanhydrid 3 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Bei vollkommen gleicher Aufarbeitung wie bei Benzfuril werden 2 g Benzthienil erhalten. Ausbeute: 94% d. Th. F. P. 65°. Das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon aus dem Diketon kristallisiert aus Methanol als rote, mikrokristalline Substanz. F. P. 160°.

0,0206 g Subst.:	2,45 ccm N (19°, 765 mm)
$C_{18}H_{12}O_5N_4S$ (396)	Ber. N 14,14%
	Gef. N 14,00%

Thienyl-phenyl-chinoxalin. (XLIV)

1 g Benzthienil ($^1/_{200}$ Mol) wird mit 0,5 g o-Phenylendiamin und 10 ccm Methanol 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich lange gelbe Nadeln in quantitativer Ausbeute aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Chinoxalin bei 129°.

0,0307 g Subst.:	2,60 ccm N (24°, 758 mm)
$C_{18}H_{12}N_2S$ (288)	Ber. N 9,73%
	Gef. N 9,68%

IV.

Versuche mit 2-Acetylpyrrol und 2-Phenacetyl-pyrrol.

α-Acetylpyrrol.

Man bereitet eine Grignard'sche Lösung aus 2,4 g Magnesiumspänen, 10,9 g Bromäthyl und 50 ccm absolutem Äther. Hierzu gibt man tropfenweise die Lösung von 6,7 g frisch destilliertem Pyrrol in 20 ccm absolutem Äther. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, erwärmt man das Gemisch noch 10 Minuten auf dem Wasserbade. Jetzt versetzt man dasselbe unter Außenkühlung tropfenweise mit der Lösung von 7,7 g Acetylchlorid in 20 ccm absolutem Äther, läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, zersetzt dann mit Eis und destilliert es mit Wasserdampf.

Das Acetylpyrrol kristallisiert in der Vorlage in langen farblosen Nadeln. F. P. 88°—89°. Ausbeute: 7 g (65% d. Th.)
Der Rückstand besteht aus 2 g braunem Harz.

α-Chloracetylpyrrol.

Völlig analog der Darstellung des Acetylpyrrols wird die Darstellung des Chloracetylpyrrols durchgeführt unter Verwendung von Chloracetylchlorid an Stelle des Acetylchlorids. Das Reaktionsprodukt zeigt starke Verharzung. Das Destillat der Wasserdampfdestillation wird ausgeäthert, wobei 1,5 g Chloracetylpyrrol in langen Nadeln gewonnen werden. (10,5% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz von 115°—117°.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation besteht aus 8 g eines schwarzen unlöslichen Harzes.

Die Aufarbeitung wurde bei einem anderen Ansatz dahin geändert, daß nach dem Zersetzen mit Eis etwa 10 g Ammoniumchlorid zugegeben wurden, worauf die dunkelbraune Lösung ausgeäthert wurde. Nach der üblichen Reinigung der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Wasser wurde der Äther verdampft. Da die Destillation des Rückstandes wegen seiner Zersetzlichkeit nicht gelang, wurde er mit Impfmaterial versetzt und einige Tage zur Kristallisation aufgestellt. Das harzige Öl kristallisierte nur sehr langsam. Nach Absaugen des Kristallisates und zweimaligem Umkristallisieren desselben aus Methanol wurden etwa 1,4 g reines Chloracetylpyrrol gewonnen. (10% d. Th.)

α-Chloracetylpyrrol reizt die Haut und die Augen sehr stark. Auf der feuchten Haut steigert sich diese Reizwirkung bis zum Schmerz.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketons kristallisiert aus Methanol in dünnen roten Nadeln. F. P. 235°—237° u. Zers.

0,0305 g Subst.:	5,60 ccm N (17°, 759 mm)
$C_{12}H_{10}O_4N_5Cl$ (323)	Ber. N 21,67%
	Gef. N 21,59%

Phenacetylpyrrol.

Zu der Grignard'schen Lösung aus 2,4 Magnesium, 10,9 g Bromäthyl und 50 ccm Äther werden vorsichtig 6,7 g frisch destilliertes Pyrrol in 20 ccm Äther gegeben. Jetzt versetzt man mit der Lösung von 15,5 g Phenacetylchlorid in 20 ccm Äther. Man läßt das Reaktionsprodukt über Nacht stehen, zersetzt es am anderen Tage mit Eiswasser und gibt etwa 10 g Ammoniumchlorid hinzu.

Die tiefbraune Lösung wird ausgeäthert, wobei eine geringe Menge harziges Nebenprodukt ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird nach der üblichen Reinigung über Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Vorlauf: 3 g hellrote Flüssigkeit

Hauptmenge: K. P. $_{12\ mm}$ 206°; 15 g hellrotes Öl, welches bald kristallisiert.

Rückstand: ca. 3 g dunkles Harz.

Man kristallisiert die Substanz aus verdünntem Methanol um und erhält 12 g (65% d. Th.) nahezu farbloser Plättchen. F. P. 95°.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon daraus kristallisiert aus Methanol in tiefroten Nadeln. F. P. 226°.

0,0316 g Subst.: 5,10 ccm N (16°, 758 mm)
$C_{18}H_{15}O_4N_5$ Ber. N 19,18%
Gef. N 19,01%

α-Furoylpyrrol.

Wie mehrmals angegeben, bereitet man eine Grignard'sche Lösung, die in 50 ccm Äther $^1/_{10}$ Mol Pyrryl-Magnesium-bromid enthält. Man versetzt sie vorsichtig mit der Lösung von 13 g ($^1/_{10}$ Mol) Brenzschleimsäurechlorid in 100 ccm Äther. Dies geschieht innerhalb zwei Stunden bei Eiskühlung. Es entsteht eine starke Rotfärbung, die beim Stehen unter Verharzungserscheinungen an Stärke zunimmt. Am anderen Tage wird das Reaktionsgemisch noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Ammoniumchlorid wird ausgeäthert, die Ätherlösung wie üblich gereinigt und getrocknet und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Beim Ausäthern bleiben etwa 5 g eines schwarzen Produktes ungelöst, aus dem durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln keine Substanz isoliert werden kann. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die ätherische Lösung kein Säurechlorid mehr enthält, da dasselbe beim Destillieren vollkommene Zersetzung bewirkt.

Vorlauf: ca. 1 g hellrote Flüssigkeit

Hauptmenge: K. P. $_{11\ mm}$ 180°. — 2 g schwach gelbes Öl (15% d. Th.)

Rückstand: 10 g dunkelrotes Harz.

Das Furoylpyrrol erstarrt bald zu leicht gelb gefärbten Rosetten. F. P. 65°.

20,1 mg Subst.: 51,7 mg CO_2 8,4 mg H_2O
$C_9H_7O_2N$ (161) Ber. C 67,08% H 4,35%
Gef. C 66,84% H 4,35%

Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird aus Methanol in tiefroten Plättchen erhalten. F. P. 246°—247°.

0,0201 g Subst.: 3,55 ccm N (18°, 750 mm)
$C_{15}H_{11}O_5N_5$ (341) Ber. N 20,53%
Gef. N 20,45%

2(1)-Pyrryl-chinolin. (XLV)

1,1 g Acetylpyrrol ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 1.2 g o-Aminobenzaldehyd in 20 ccm n/10 methanolischer Kalilauge gelöst. Diese Lösung wird 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt dampft man das Methanol ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet über Ätzkali. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine kristalline Substanz zurück, die aus Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute: 1,9 g (50% d. Th.) hellgelbe Nadeln. F. P. 122°.

30,2 mg Subst.: 88,9 mg CO_2 1,36 mg H_2O
$C_{13}H_{10}N_2$ (194) Ber. C 80,41% H 5,15%
Gef. C 80,28% H 5,04%

α-Pyrryl-cinchoninsäure. (XLVI)

2,2 g Acetylpyrrol ($^1/_{50}$ Mol) werden in 24 ccm Methanol gelöst. Diese Lösung gibt man zu derjenigen von 2,9 g Isatin in 12 ccm 30%iger Kalilauge. Nach 7-stündigem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade wird das Methanol abgedampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, äthert zur Reinigung zweimal aus, filtriert von geringen Verunreinigungen ab und fällt das Filtrat mit verdünnter Essigsäure. Man erhält einen gelben flockigen Niederschlag, der durch zweimaliges Umfällen gereinigt wird.

Die Cinchoninsäure ist in verdünnter Salzsäure löslich, woraus sie durch Natriumacetat wieder kristallin fällbar ist.

Ausbeute: 0,9 g gelbe Nadeln (19% d. Th.). F. P. oberhalb 300° u. Zers.

27,4 mg Subst. (4 Stunden bei 105° getrocknet):
70,9 mg CO_2 9,9 mg H_2O
$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238) Ber. C 70,57% H 4,04%
Gef. C 70,59% H 4,20%

Einwirkung von Pyrryl-Magnesium-bromid auf α-Pyrrylchinolin.

Man löst 2 g Pyrrylchinolin ($^1/_{100}$ Mol) in 10 ccm absolutem Äther und läßt diese Lösung in bekannter Weise auf eine äquimolekulare

Lösung von Methyl-Magnesium-jodid einwirken. Hierbei zeigt sich nur geringe Dunkelfärbung, die bei der Einwirkung des später zugesetzten Acetylchlorids keine Änderung erfährt. Bei der üblichen Aufarbeitung können etwa 1,5 g Pyrrylchinolin wiedergewonnen werden, welches beim Einengen der ätherischen Lösung auskristallisiert. Das Pyrrylchinolin setzt sich also nicht wie Pyrrol mit Grignard'scher Lösung um.

Einwirkung von Anilin und Anilinchlorhydrat auf Phenacetylpyrrol.

Bei gleichem Verfahren wie bei ähnlichen Aufspaltungsversuchen blieb das Gemisch frei von jeder Verfärbung und Harzbildung. Die Temperaturen wurden von 100° bis auf 200° gesteigert, ohne daß eine Veränderung des Gemisches auftrat, aus dem beim Abkühlen jedesmal das Phenacetylpyrrol nahezu quantitativ wieder auskristallisierte.

Isatinsäure und Phenacetylpyrrol.

Bei dem mehrmals erwähnten Ansatz, bei dem die Komponenten in aliquoten Mengen in wässrig-methanolischer Kalilauge erhitzt werden, läßt sich kein Kondensationsprodukt erhalten. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fällt das Phenacetylpyrrol nahezu quantitativ aus. Das Filtrat hiervon liefert mit Essigsäure keine Fällung und scheidet nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure bei längerem Stehen wieder das Isatin aus.

Selenige Säure und Phenacetylpyrrol.

Bei gleichem Ansatz wie bei Phenacetylfuran stellt das Reaktionsgemisch nach dem Erhitzen nur eine völlig verharzte Masse dar, aus der durch Kristallisationsversuche keine charakterisierbare Substanz mehr gewonnen werden kann.

p-Nitrosodimethylanilin und Phenacetylpyrrol.

0,85 g Phenacetylpyrrol werden in 5 ccm Methanol gelöst. Diese Lösung gibt man zu 0,6 g p-Nitrosodimethylanilin in 5 ccm Methanol und versetzt das Gemisch mit 2 Tropfen 33%iger Kalilauge. Jetzt wird dasselbe während einer Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei schon in der Wärme beginnende Kristallisation beobachtet wird.

Nach dem Abkühlen und Absaugen erhält man 1,2 g Anil (88% d. Th.). Schwach rote Nadeln. F. P. 195°.

Hydrolyse des Anils: Benzpyrril. (XLVII).

Unter gleichen Bedingungen, wie ich sie bei der Hydrolyse des entsprechenden Anils aus Phenacetylthiophen angegeben habe, wird das Benzpyrril in schönen gelben Nädelchen erhalten. F. P. 96°. Die Substanz ist sofort rein.

31,5 mg Subst.:	83,4 mg CO_2	12,6 mg H_2O
$C_{12}H_9O_2N$ (199)	Ber. C 72,36%	H 4,52%
	Gef. C 72,21%	H 4,48%

Das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon aus Benzpyrril wird aus Methanol als rote, mikrokristalline Substanz erhalten. F. P. 183°.

0,0302 g Subst.:	4,70 ccm N (16°, 759 mm)
$C_{18}H_{13}O_5N_5$ (379)	Ber. N 18,47%
	Gef. N 18,36%

Phenyl-pyrryl-chinoxalin. (XLVIII).

0,5 g Benzpyrryl und 0.25 g o-Phenylendiamin werden zusammen in 5 ccm Methanol gelöst und auf dem Wasserbade 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Man dampft jetzt das Methanol zur Hälfte ab und erhält nach dem Abkühlen in quantitativer Ausbeute das Chinoxalin in grün schimmernden Nädelchen, welche aus Methanol umkristallisiert werden. F. P. 126°.

0,0299 g Subst.:	3,90 ccm N (17°, 759 mm)
$C_{18}H_{13}N_3$ (271)	Ber. N 15,50%
	Gef. N 15,69%

Pyrryl-essigester[3]).

41 g Pyrrol werden in Gegenwart von 1. 3g Kupferpulver mit 33 g Diazoessigester im Verlauf einer Stunde versetzt. Man beobachtet eine ruhige Reaktion. Nachdem noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wird das Kupferpulver abgesaugt und das Filtrat im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von 22 g Pyrrol geht der Ester als gelbes Öl über.

K. P. $_{12\ mm}$ = 145°. Ausbeute: 19 g (20,3% d. Th.)

Der Rückstand besteht aus erheblichen Mengen braunen Harzes.

Verseifung des Esters zur Pyrrylessigsäure.

19 g Ester werden mit 30 ccm Kalilauge (1:1) und 15 ccm Methanol $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Reinigung ausgeäthert und die ausgeätherte Lö-

[3]) Nach der Vorschrift von Nenitzescu. l. c.

sung mit 2 n-Schwefelsäure kongosauer gemacht. Darauf wird wieder ausgeäthert, die Ätherlösung über Chlorkalzium getrocknet und eingeengt. Der Rückstand ist ein gelbes Öl, welches nach 12-stündigem Aufbewahren bei -5^0 in langen Nadeln erstarrt, die noch von erheblichen harzigen Nebenprodukten verunreinigt sind. Das Harz wird mit wenig Chloroform herausgelöst und die Säure schließlich aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 7 g farblose Nadeln (45% d. Th.). F. P. 84° u. Zers. Man achte darauf, daß beim Umkristallisieren nur möglichst kurz erwärmt wird, da sich die Säure äußerst leicht zu α-Methyl-pyrrol decarboxyliert.

V.

Einige neue Diketone der Pyrrolgruppe.

Versuche zur Darstellung von Pyrrylessigsäurechlorid. (XLIX)

1.) Säure und Thionylchlorid.
Beim Übergießen der Säure mit der dreifachen Menge Thionylchlorid setzt spontan Chlorwasserstoffentwicklung bei heftiger Zersetzung ein. Schließlich wird ein grünes Pulver erhalten, das bald zerfließt. Versuche zur Charakterisierung dieser Substanz blieben erfolglos.

2.) Dasselbe Ergebnis erhielt ich, als ich das Thionylchlorid mit der 10-fachen Menge seines Volumens an absolutem Äther verdünnt hatte. Auch hier fand vollkommene Zersetzung statt.

3.) Wie 2.), jedoch unter Eiskühlung.

Auch hier bleibt das Ergebnis dasselbe.

4.) Es wurde versucht, das trockene Natriumsalz der Säure durch Eindampfen derselben mit der berechneten Menge Sodalösung zu erhalten. Das Natriumsalz sollte dann mit Thionylchlorid umgesetzt werden. Es stellte aber eine stark hygroskopische Substanz dar, daß ich auf den Versuch verzichten mußte.

5.) Endlich wurde das Kupfersalz der Säure durch Fällen der wässrigen Lösung mit Kupferacetat dargestellt. Das Kupfersalz ist eine fast schwarze, pulvrige Substanz, die sich mit Thionylchlorid nicht umsetzt.

Versuche, das Desoxypyrroin (L) zu erhalten.

1.) Umsetzung von Pyrryl-Magnesium-bromid mit Pyrrylessigester.

Bei der Zugabe einer Lösung von Pyrrylessigester in Äther zu einer äquimolekularen ätherischen Lösung von Pyrryl-Magnesium-bromid wird keine Reaktion wahrgenommen.

Nach der üblichen Aufarbeitung besteht das Destillat zum größten Teile aus Pyrrol und Pyrrylessigester. Es hat also keine Umsetzung stattgefunden. Der Pyrrylessigester verhält sich demnach wie Phenylessigester, der nach Tschelinzeff und Terentjeff auch nicht mit Pyrryl-Magnesium-bromid reagiert.

2.) Mit Chloressigester.

Chloressigester und Pyrryl-Magnesium-bromid reagieren ebenfalls nicht. Bei der üblichen Aufarbeitung wird neben wenig Harz bei der Destillation Chloressigester und Pyrrol erhalten.

3.) Mit Chloracetylchlorid.

Der Versuch, ein Mol Chloracetylchlorid mit zwei Molen Pyrryl-Magnesium-bromid umzusetzen, lieferte lediglich schwarzes unlösliches Harz.

1,5-Dipyrryl-1,5-dioxo-pentan. (LI).

Die Lösung von $^1/_{10}$ Mol Pyrryl-Magnesium-bromid in 50 ccm absolutem Äther wird mit der Lösung von 9,4 g Glutarsäurediäthylester ($^1/_{20}$ Mol) tropfenweise versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich bald wieder löst. Am Boden des Kolbens entsteht ein schleimiger Niederschlag. Man erhitzt das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten auf dem Wasserbade und zersetzt es hierauf mit Eiswasser und Ammoniumchlorid. Hierauf wird ausgeäthert und nach Reinigen und Abdampfen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf geht ein gelbes Öl über, welches bald erstarrt.

K. P. $_{15\ mm}$ 200°—220°.

Aus Methanol erhält man es in farblosen Nadeln. F. P. 125°.

24,2 mg Subst.: 60,1 mg CO_2 13,2 mg H_2O
$C_{19}H_{14}O_2N_2$ (230) Ber. C 67,82% H 6,09%
Gef. C 67,73% H 6,10%

Das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon daraus wird aus Methanol als rotes Pulver erhalten. F. P. 260°—265° u. Zers.

0,0210 g Subst.: 3,70 ccm N (18°, 750 mm)
$C_{19}H_{18}O_5N_6$ (410) Ber. N 20,49%
Gef. N 20,40%

1,6-Dipyrryl-1,6-dioxo-hexan. (LII).

Die Lösung von $^1/_{10}$ Mol Pyrryl1Magnesium-bromid in 50 ccm absolutem Äther wird mit der Lösung von 8,7 g Adipinester ($^1/_{20}$ Mol) in 50 ccm Äther tropfenweise versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag neben einer grünen, schmierigen Substanz. Nach dem Zugeben der Esterlösung wird das Reaktionsgemisch noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eiswasser und Ammoniumchlorid und äthert aus. (+) In der wässrigen Lösung befindet sich jetzt noch eine leicht grün gefärbte Substanz, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen 2 g wiegt. Sie läßt sich aus Eisessig, Toluol und Benzol umkristallisieren. F. P. 184°—185°. Diese Substanz wurde als das Diketon erkannt.

22,7 mg Subst.:	57,4 mg CO_2	13,1 mg H_2O
$C_{14}H_{16}O_2N_2$ (244)	Ber. C 68,85%	H 6,56%
	Gef. C 68,96%	H 6,46%
0,0220 g Subst.:	2,15 ccm N (18°, 757 mm)	
$C_{14}H_{16}O_2N_2$ (244)	Ber. N 11,48%	
	Gef. N 11,42%	

Das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon daraus wird aus Methanol als rotes Pulver erhalten. F. P. 280°—300° u. Zers.

0,0214 g Subst.:	3,70 ccm N (20°, 742 mm)
$C_{20}H_{20}O_5N_6$ (424)	Ber. N 19,81%
	Gef. N 19,67%

Die ätherische Lösung (+) wird gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand destilliert.

Vorlauf: bis 120° 2 g Pyrrol + Ester

Hauptmenge: K. P. $_{12\ mm}$ = 180°—190°. 4 g hellgelbes Öl, welches bald erstarrt. F. P. 38°.

Diese Substanz wurde als *w*-Pyrrol-valeriansäure-ester (LIII) erkannt.

23,2 mg Subst.:	53,7 mg CO_2	15,0 mg H_2O
$C_{11}H_{15}O_3N$ (209)	Ber. C 63,16%	H 7,18%
	Gef. C 63,13%	H 7,23%

Sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon kristallisiert aus Methanol in tiefroten Kristallflittern. F. P. 181°.

0,0212 g Subst.:	3,35 ccm N (20°, 743 mm)
$C_{17}H_{19}O_6N_5$ (389)	Ber. N 18,00%
	Gef. N 18,00%

Bei der Anwendung von Adipinchlorid an Stelle des Esters wird nur die Dioxo-Verbindung erhalten.

1,8-Dipyrryl-1,8-dioxo-oktan. (LIV).

Die Lösung von $^1/_{10}$ Mol Pyrryl-Magnesium-bromid in 50 ccm absolutem Äther wird mit der Lösung von 11,1 g Korksäuredimethylester ($^1/_{20}$ Mol) in 50 ccm Äther tropfenweise versetzt. Bei gleicher Aufarbeitung wie vorher werden neben wenig roten Harzen 4 g hellgrüne Substanz aus der wässrigen Lösung isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt sie bei 164°.

28,2 mg Subst.:	73,1 mg CO_2	18,7 mg H_2O
$C_{16}H_{20}O_2N_2$ (272)	Ber. C 70,59%	H 7,35%
	Gef. C 70,70%	H 7,42%

Das Mono-dinitrophenylhydrazon daraus kristallisiert aus Methanol als rotes Pulver. F. P. 280°—290° u. Zers.

0,0211 g Subst.:	3,45 ccm N (20°, 742 mm)
$C_{22}H_{24}O_5N_6$ (452)	Ber. N 18,58%
	Gef. N 18,57%

1,10-Dipyrryl-1,10-dioxo-dekan. (LV).

Die Lösung von $^1/_{10}$ Mol Pyrryl-Magnesium-bromid in 50 ccm absolutem Äther wird mit der Lösung von $^1/_{20}$ Mol Sebacylchlorid (10,5 g) in 100 ccm absolutem Äther tropfenweise versetzt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Ammoniumchlorid stellt das Reaktionsgemisch eine dunkle schmierige Masse dar, die in keinem Lösungsmittel vollkommen löslich ist. Man zieht dieselbe fünfmal mit Äther aus, reinigt die ätherische Lösung mit Sodalösung und mit Wasser und dampft den Äther ab. Aus dem dunklen Rückstand kristallisiert bald eine Substanz, die aus Eisessig umkristallisiert wird und das gesuchte Diketon darstellt. Ausbeute 1 g. F. P. 130°.

Bei Verwendung von Sebacylester an Stelle des Chlorids werden bei gleicher Aufarbeitung 1,5 g der gleichen Substanz isoliert. Bei diesem Ansatz sind die Harzmengen bedeutend geringer. Es werden erhebliche Mengen Pyrrol und Ester zurückgewonnen.

22,4 mg Subst.:	59,1 mg CO_2	15,5 mg H_2O
$C_{18}H_{24}O_2N_2$ (300)	Ber. C 72,00%	H 7,99%
	Gef. C 71,90%	H 7,74%

Das Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon daraus wird aus Methanol als rotes Pulver erhalten. F. P. 270°—280°.

0,0209 g Subst.: 3,25 ccm N (20°, 742 mm)
$C_{24}H_{28}O_5N_6$ (480) Ber. N 17,50%
Gef. N 17,68%

Maleinester und Pyrryl-Magnesium-bromid.

Unter völlig gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde $^1/_{20}$ Mol Maleinester auf $^1/_{10}$ Mol Pyrryl-Magnesium-bromid einwirken gelassen. Nach den äußeren Anzeichen konnte die Umsetzung gelungen sein.

Nach dem Einengen der ätherischen Lösung erhielt ich ein dunkelrotes Öl,, aus dem aber kein Keton isoliert werden konnte. Kristallisationsversuche mißlangen, Destillationsversuche, auch im Hochvakuum, ergaben nur Zersetzung.

Benzylcyanid und Pyrryl-Magnesium-bromid.

Auf $^1/_{10}$ Mol Pyrryl-Magnesium-bromid in ätherischer Lösung wurde die äquimolekulare Menge Benzylcyanid einwirken gelassen. Eine Umsetzung erfolgte nicht. Neben geringen Harzmengen, die von der Zersetzung des Pyrryl-Magnesium-bromids mit Wasser herrühren können, wurde das Benzylcyanid nahezu quantitativ wiedergewonnen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Lange, wurde am 30. August 1910 als Sohn des Polizeibeamten Karl Lange und dessen Ehefrau Pauline geb. Stumpf zu Wiesbaden-Biebrich geboren. Daselbst besuchte ich zunächst von 1916 bis 1920 die Grundschule, worauf ich zur Oberrealschule kam und hier Ostern 1929 die Reifeprüfung ablegte.

Mit dem Sommersemester 1929 begann ich meine Studien an der Universität zu Frankfurt a. M. In Mathematik, Physik und Chemie gedachte ich, mich auf den Beruf des Oberlehrers vorzubereiten, erkannte aber später meine Neigung zu industrieller Arbeit auf naturwissenschaftlicher Grundlage, weshalb ich mich mit dem Wintersemester 1931/32 endgültig dem Studium der Chemie zuwandte.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Borsche begann ich nach dem zweiten Verbandsexamen meine Doktorarbeit mit dem Wintersemester 1935/36 und konnte dieselbe mit dem Wintersemester 1936/37 abschließen.

Allen meinen verehrten akademsichen Lehrern möchte ich meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Ganz besonders danke ich Herrn Professor Dr. Borsche für sein stetes Wohlwollen und seine nie versagende Hilfsbereitschaft bei wissenschaftlichen und praktischen Fragen im Verlaufe meiner Doktorarbeit.

Karl Lange.